

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Michel PAGET



1^{ère} THÈSE - Réduction électrolytique d'une cétone et d'un aldehyde α éthyléniques à différents potentiels.

2^{ème} THÈSE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Janvier 1955, devant la Commission d'Examen

MM. DUPONT Président

WIEMANN }
PIAUX } Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. . . . J. PERES

PROFESSEURS

G. JULIA T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SOLEILLET T Physique.
E. DARMOIS T Enseignement de Physique.	FORTIER T Mécanique expérimentale des fluides.
Robert LÉVY T Physiologie comparée.	DANJON T Astronomie.
FOCH T Mécanique physique et expérimentale.	FROMAGEOT T Chimie Biologique.
PAUTHENIER T Electrotechnique générale.	LAPORTE T Physique générale et Radio-activité.
De BROGLIE T Théories physiques.	JANET T Mécanique analytique et mécanique céleste.
JOB T Chimie générale.	PETIT T Biologie maritime.
PRENANT T Anatomie et Histologie comparées.	QUENEY T Météorologie et dynamique atmosphérique.
GARNIER T Géométrie supérieure.	GALLIEN T Embryologie.
PÉRÈS T Mécanique des fluides et applications.	EICHORN T Biologie végétale (P.C.B.).
LAUGIER T Physiologie générale	DE CUGNAC Biologie végétale (P.C.B.).
M. CURIE T Physique (P.C.B.).	M ^{lle} CAUCHOIS T Chimie-Physique.
BARRABÉ T Géologie structurale et géologie appliquée.	THELLIER T Physique du Globe.
G. DARMOIS T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	AUDUBERT T Electrochimie.
Jacques BOURCART T Géographie physique et Géologie dynamique.	L'HÉRITIER T Génétique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE. T Physique générale et Radio-activité.	GRIVET T Radio Electricité.
PLANTEFOL T Botanique.	PONCIN T Mécanique des fluides.
CABANNES T Recherches physiques.	THIRY T Mécanique appliquée.
GRASSÉ T Evolution des êtres organisés.	DUBREIL T Arithmétique et théorie des nombres.
PRÉVOST T Chimie organique.	QUELET T Chimie organique.
BOULIGAND T Application de l'analyse à la Géométrie.	CAGNIARD T Géophysique appliquée.
CHAUDRON T Chimie appliquée.	CHAMPETIER T Chimie macromoléculaire.
WYART T Minéralogie.	CUVILLIER Géologie structurale et Géologie appliquée.
TEISSIER T Zoologie.	JUNG T Pétrographie.
MANGENOT T Biologie végétale.	TRILLAT Chimie Physique.
P. AUGER T Physique quantique et relativité.	WIEMANN Chimie (M.P.C.).
MONNIER Physiologie des fonctions.	JACQUINOT T Spectroscopie et Physique céleste.
PIVETEAU T Géologie.	VASSY Physique de l'atmosphère.
ROCARD T Physique (E.N.S.).	DESTOUCHES Théories physiques.
H. CARTAN T Mathématiques (E. N. Supérieure).	M. PRUVOST T Géologie.
LAFFITTE T Chimie générale.	AMIEL T Chimie (P.C.B.).
FAVARD T Mécanique générale.	HOCART T Minéralogie.
COULOMB T Physique du Globe.	J.-P. MATHIEU T Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN T Biologie animale (P.C.B.).	COUTEAUX Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN T Chimie minérale.	MAY Biologie animale (P.C.B.).
P. DRACH T Zoologie.	CHOQUET T Calcul différentiel et intégral.
KASTLER T Physique.	FELDMANN Biologie (P.C.B.).
EPHRUSSI T Génétique.	GUINIER T Physique (P.C.B.).
WURMSER T Biologie physico-chimique.	JOST T Biologie (P.C.B.).
RIVIÈRE Géologie (P.C.B.).	FORTET Calcul des probabilités.
GAUTHERET T Biologie végétale (P.C.B.).	SCHWARTZ T Méth. Math. de la Physique.
LUCAS T Physique.	CHOUARD T Physiologie végétale.
A. THOMAS T Biologie cellulaire.	MALAVARD T Aviation.
ARNULF T Optique appliquée.	BRELOT T Calcul différentiel.
Max MORAND Physique.	NORMANT T Chimie (P.C.B.).
	BENARD Chimie (P.C.B.).
	BUVAT Botanique (E.N.S.).
	DUGUE Statistique Math.
	GELOSO Chimie (P.C.B.).
	SOULAIRAC Psychophysiologie.
	ULRICH Physiologie végétale.
	MARÉCHAL Optique théor. et appliquée.
	KIRMMANN T Théories chimiques.

Secrétaire général

Ch. MONNIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547110_0029

Réduction Electrolitique
d'une cétone et d'un aldéhyde α -éthyléniques
à différents potentiels

INTRODUCTION

La réduction de l'oxyde de mésityle par voie purement chimique a déjà été effectuée depuis longtemps par différents moyens. Ainsi Bayer (I), Claisen (2), Harries et Eschenbach (3), Harries et Hubner (4), Vogel (5), J. Wiemann et Nahum (6), utilisaient des amalgames de sodium ou d'aluminium - J. Wiemann et Glacet (7), Kolobielski (8) employant le zinc ou le magnésium et l'acide acétique, obtenaient principalement des produits dihydrofuranniques et des cétoles cyclopentaniques.

La réduction électrolytique de l'oxyde de mésityle déjà étudiée par Law (9) en milieu fortement alcalin et avec une cathode de plomb lui fournissait un produit qu'il supposait être une dicétone I-6. Pasternak (10) opérant la réduction avec une cathode de mercure proposait également comme structure du produit de réduction celle d'une dicétone I-6. Wiemann et Maitte (II) effectuant la réduction en milieu alcalin ou en milieu acide tamponné avaient obtenu des mélanges d'un produit dihydrofurannique, d'une cétone cyclopenténique et de cétoles cyclopentaniques.

La réduction chimique de l'aldéhyde crotonique a été elle aussi effectuée depuis longtemps. En effet, en s'inspirant des

travaux de Griner (12) qui réduisait l'acroléine en divinylglycol, Charon parvenait au dipropénylglycol par réduction de l'aldéhyde crotonique au moyen du couple zinc-cuivre (13). Plus récemment, J. Wiemann (14) appliquant cette méthode à un mélange de deux aldéhydes α -éthyléniques obtenait avec de bons rendements des glycols α - α' -diéthyléniques dissymétriques du type :

$R-CH=CH-CHOH-CHOH-CH=CH-R'$. Puis Glacet et Wiemann, en remplaçant le couple zinc-cuivre par la poudre de zinc seule augmentaient encore les rendements. (15) Enfin l'emploi du magnésium et de l'acide acétique permettait à Glacet d'accéder à des corps possédant une structure α -hydroxytétrahydrofurannique. (15).

La réduction électrolytique de l'aldéhyde crotonique faite par Hibbert et Read (17) en milieu acide (acide sulfurique 2 N et cathode de plomb, ou acide acétique à 25% et cathode de zinc) fournissait un aldéhyde cyclopenténique.

Le présent travail a consisté dans l'étude systématique de la réduction électrolytique de l'oxyde de mésityle et de l'aldéhyde crotonique, en se limitant d'ailleurs à l'emploi d'électrolytes alcalins; les quelques résultats partiels signalés ci-dessus montrent que l'utilisation d'électrolytes acides ne permettait pas d'obtenir de bons rendements en substances dihydrofuranniques et α -hydroxytétrahydrofuranniques. Or c'est la production de ces substances avec de bons rendements et un degré de pureté élevé qui a été à la base de cette étude.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de chimie M.P.C. à l'Ecole Normale Supérieure.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur Wiemann mes sentiments de vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués, et pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Mon respectueux et reconnaissant hommage va aussi à Monsieur le Professeur Dupont qui m'a toujours témoigné la plus grande bienveillance et qui a bien voulu accepter la présidence de ce jury.

Que Monsieur Piaux qui m'a fait, lui aussi, l'honneur d'examiner ce travail veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie tous ceux de mes camarades dont j'ai pu apprécier la complaisance, en particulier les microanalystes et les responsables de la spectrographie.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Directeur du
Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a accordé
une bourse d'études pendant la durée de mes recherches.

Partie Théorique

Chapitre premier

Réduction électrolytique des aldéhydes et des cétones α éthyléniques

Mécanisme de la réduction :

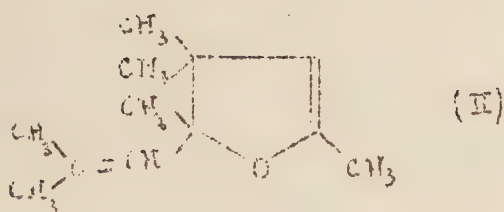
La réduction électrolytique de l'aldéhyde crotonique, effectuée en milieu faiblement alcalin et en employant comme cathode des métaux possédant une surtension d'hydrogène suffisante (Mercure, Plomb, Cadmium, Etain) permet d'isoler dans les têtes de distillation une faible quantité d'alcool éthylénique : l'alcool crotylique. Puis le point d'ébullition s'élevant rapidement, on recueille essentiellement deux produits de réduction duplicative : l'un étant un corps α -hydroxytétrahydrofurannique de formule =



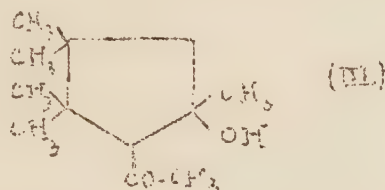
et l'autre un glycol α - β -diéthylénique : le dipropénylglycol.

Les proportions des divers produits dépendent de la manière dont l'opération a été conduite ; les principaux facteurs qui interviennent étant la température, la nature de l'électrolyte, la densité de courant et surtout la nature de la cathode.

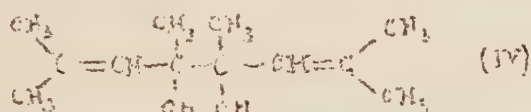
La réduction électrolytique de l'oxyde de mésityle, effectuée en milieu alcalin, et à condition d'utiliser comme cathode des métaux à la forte surtension d'hydrogène (mercure, plomb, étain) ne donne que des produits de réduction duplicative, les principaux étant un corps dihydrofurannique de formule :



un cétole cyclopentanique de formule :



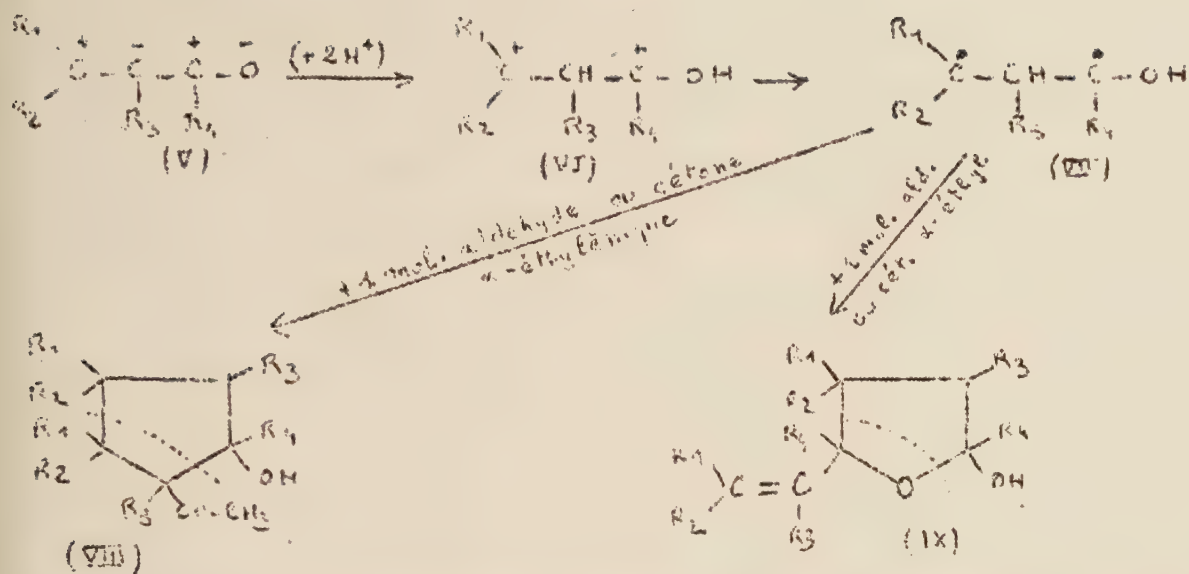
et enfin un glycol α - α' - diéthylénique de formule :



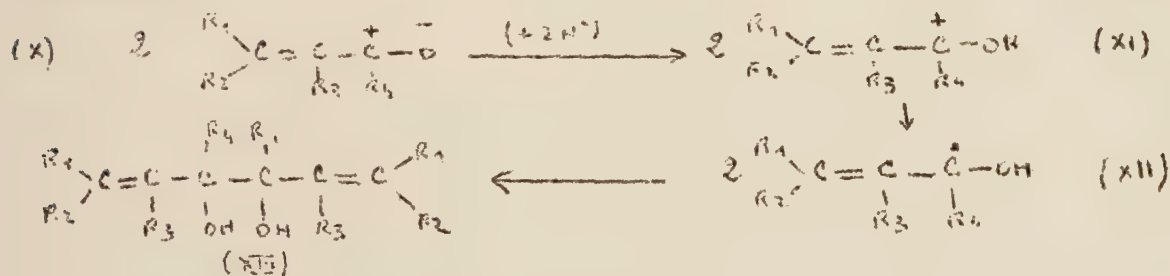
Dans ce cas également les conditions opératoires, et surtout la nature de la cathode interviennent pour faire varier les proportions relatives des différents produits de réduction. D'ailleurs l'emploi de métaux ayant une trop faible surtension d'hydrogène (fer, cuivre, aluminium) ne permet même plus d'obtenir aucun produit de réduction duplicative.

Pour expliquer la formation de ces corps, on peut supposer avec J. Wiemann (18) que, dans la forme ionisée d'une cétone ou d'un aldéhyde α -éthylénique, les centres négatifs fixent chacun un proton pour donner un ion bipolaire.

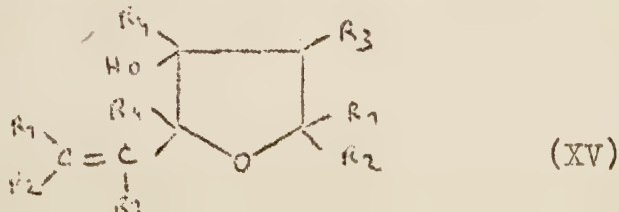
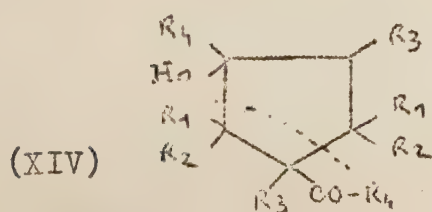
Cet ion bipolaire se déchargeant sur la cathode, donnerait un biradical. Celui-ci se condensant sur une molécule d'aldéhyde (ou de cétone α -éthylénique) donnerait selon qu'il se fixe sur la double liaison C=C ou sur la double liaison C=O un cétole (ou un aldol) cyclopentanique ou un corps α -hydroxytétrahydrofurannique selon le schéma suivant :



La formation des glycols α - α' diéthyléniques s'expliquerait de la même façon par la réduction d'un seul pôle négatif, celui constitué par l'oxygène du groupement carbonyle. On constate en effet que le pourcentage de glycols est plus élevé avec les métaux à surtension moyenne (Etain, Cadmium), qu'avec les métaux à forte surtension d'hydrogène (Plomb, Mercure). On aurait le schéma suivant :

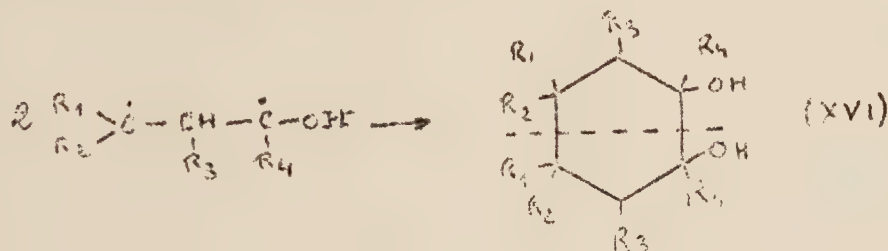


On peut se demander pourquoi le biradical (VII) semble s'orienter de façon privilégiée au moment de sa fixation sur la double liaison C=C ou C=O de l'aldéhyde ou de la cétone α -éthylénique. En effet jamais les produits suivants n'ont pu être isolés :



Ceci peut s'expliquer si l'on admet que les molécules sont orientées à la surface de la cathode, le groupement carbonyle, se trouvant tourné vers celle-ci. En effet, la formation de (XIV) et (XV) suppose une orientation irrégulière, certaines molécules ayant leur groupement polaire tourné à l'opposé de la cathode, ce qui est peu probable.

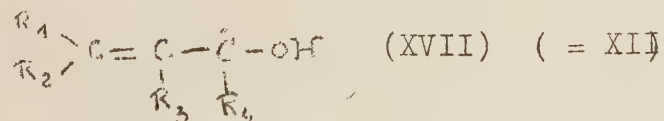
Néanmoins ceci n'exclut pas la formation de cyclohexanediols par soudure de deux radicaux (VII) :



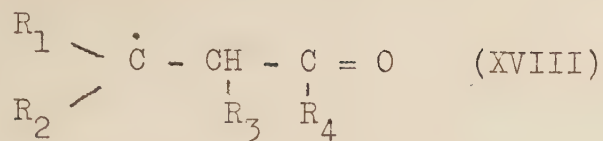
Or, jusqu'à maintenant, aucun corps de ce type n'a pu être mis en évidence. Mais il est vrai la soudure de deux radicaux entre eux reste peu probable, leur nombre étant faible par rapport à celui des molécules neutres; cette fixation, d'autre part, étant moins facile que celle d'un radical sur une molécule neutre.

Une autre hypothèse pourrait être envisagée (10) selon laquelle certaines molécules d'aldéhyde ou de cétone α - éthylique n'auraient seulement qu'un pôle négatif de réduit, celui constitué par l'oxygène du groupement carbonyle. D'autres, au contraire, ne seraient réduites que sur l'autre pôle négatif, celui du carboné en α du groupement carbonyle.

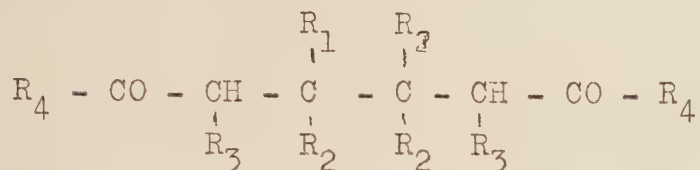
Ceci donnerait des radicaux :



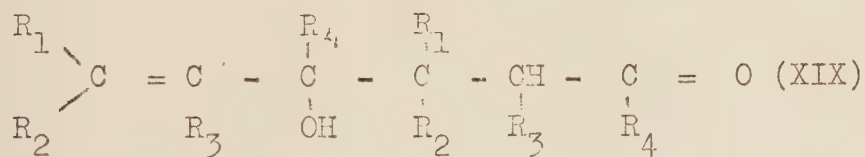
et des radicaux :



- La soudure de deux radicaux (XVII) donnerait le glycol (XIII)
- Celle de deux radicaux (XVIII) donnerait une dicétone I-6, ou un dialdéhyde I-6.



Ces corps pouvant se cycliser en donnant un cétole ou un aldol cyclopentanique du type (VIII). Néanmoins, il semble que l'on devrait trouver une certaine quantité de dicétone (ou de dialdéhyde) I-6 non cyclisée, ce qui n'est pas le cas. Enfin la soudure d'un radical (XVII) et d'un radical (XVIII) donnerait un corps de formule :



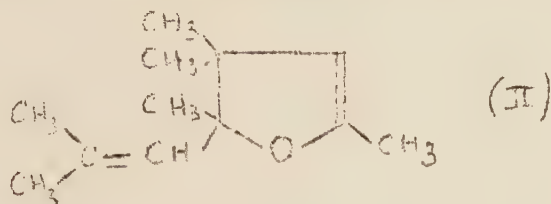
qui n'est pas autre chose que la forme ouverte de l' α' -hydroxy-tétra hydrofurannique (IX).

Chapitre II

Etude des produits obtenus

I - Réduction de l'oxyde de mésityle.

a) Tétraméthyl-2,3,3,5 tétraméthylvinyl-2 dihydro-2,3 furanne

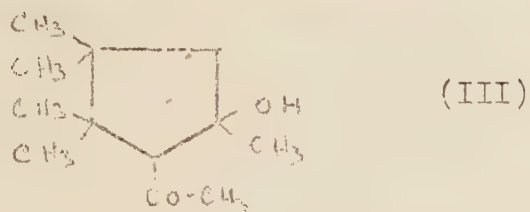


La réduction électrolytique de l'oxyde de mésityle, suivant les conditions qui seront indiquées dans la partie expérimentale permet d'isoler dès le premier tour de distillation une fraction liquide, de point d'ébullition $E_{15} = 70^{\circ}-80^{\circ}$, qui représente 30 à 35 % de l'oxyde de mésityle mis en réaction. Après une deuxième distillation effectuée soigneusement le point d'ébullition se fixe à $E_{15} = 75^{\circ}$.

Les autres constantes physiques mesurées (indice de réfraction, densité, C^{te} diélectrique) sont identiques à celles données par Kolobielski (8). D'autre part, ce corps donne un adduct avec l'anhydride maléique dont le point de fusion trouvé est de 96° , celui indiqué par Kolobielski (8) étant de $94,5^{\circ} - 95,5^{\circ}$.

Le point de fusion d'un mélange de cet adduct avec un échantillon fourni par Monsieur Kolobielski, que je tiens à remercier ici, reste à 96° . Enfin le spectre Raman du corps (II) présente une raie éthylénique large et intense allant de 1675 à 1680 cm^{-1} . Kolobielski trouve cette même raie en $1671-1682 \text{ cm}^{-1}$ (8).

b) Pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentanol-1.



En opérant la réduction électrolytique de l'oxyde de mésityle on obtient des proportions variables de ce composé qui peut d'ailleurs exister sous forme cis et trans (8).

Les pourcentages respectifs des deux formes varient principalement avec la nature de la cathode. Ainsi, avec une cathode d'étain l'isomère trans se forme presque seul, alors qu'avec une cathode de plomb, l'isomère cis prédomine et des pourcentages à peu près égaux de chacun sont obtenus avec le mercure.

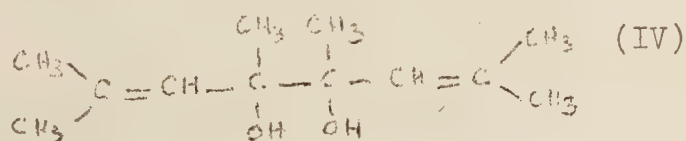
Ces deux isomères sont séparés par distillation : le cis ayant un point d'ébullition $E_{15} = 115^\circ$ et le trans $E_{15} = 132^\circ$.

Ce sont des solides, qui après recristallisation fondent le premier à 46° , le second à 52° .

Aucun de ces deux points de fusion ne subit d'abaissement en réalisant le mélange avec les échantillons fournis par M. Kolobielski.

Les semicarbazones ont des points de fusion de 170° , pour l'isomère fondant à 46° , et de 203° pour celui fondant à 52° en concordance avec ceux indiqués par Kolobielski.

c) Tétraméthyl-2,4,5,7 octadiène-2,6 diol-4,5



On obtient, en réduisant l'oxyde de mésityle, notamment avec une cathode d'étain, un pourcentage assez faible de ce glycol. Il distille entre 120° et 130° sous 15 mm, et fond à 55° . Il donne un hydrate fondant à 77° - 79° , valeurs très voisines de celles données par Kolobielski.

L'emploi de cathodes, autres que l'étain n'a pas permis d'isoler des quantités suffisantes de ce corps pour une purification ou même une caractérisation.

Il est à remarquer que l'on ne trouve pas le corps α -hydroxytétrahydrofurannique correspondant au produit dihydrofurannique (II). Par contre, on constate à la distillation un départ d'eau vers 70° sous 15 mm, soit un peu avant le passage du corps (II). Or à cette température, l'eau résiduelle, pouvant subsister après séchage de la solution étherée, est depuis longtemps éliminée. De plus le ballon de distillation se trouve le siège d'une formation importante de mousse qui disparaît peu après, lorsque distille le corps (II). Enfin, l'eau recueillie en même temps que les premières portions du corps (II) se trouve toujours être dans le rapport de 1 à 10 en poids avec celui-ci, soit une molécule d'eau pour une molécule du corps (II). Cette mesure est facile, puisque les solubilités réciproques de l'eau et du corps (II) sont très faibles.

Ceci confirme ce que les mécanismes proposés pour la réduction laissaient prévoir : le corps (II) provenant de la déshydratation ultérieure d'un α -hydroxytétrahydrofuranne formé durant la réduction.

Enfin, lors de la distillation fractionnée des produits de réduction, on recueille une fraction intermédiaire entre le corps

(II) et l'isomère cis du corps (III). Cette fraction qui passe entre 94° et 105° sous 15mm; et qui correspond en général à 3 ou 4 % de l'oxyde de mésityle mis en jeu, ne permet pas d'isoler un corps pur après redistillation. On obtient un produit de point d'ébullition $E_{15}=95^{\circ}-100^{\circ}$ dont le spectre Raman présente deux raies intenses à 1617 et 1655 cm^{-1} , correspondant au penta-méthyl-1,3,3,4,4-acétyl-2 cyclopentène-1 décrit par Kolchieski (8) et provenant de la déshydratation des deux formes du corps (III).

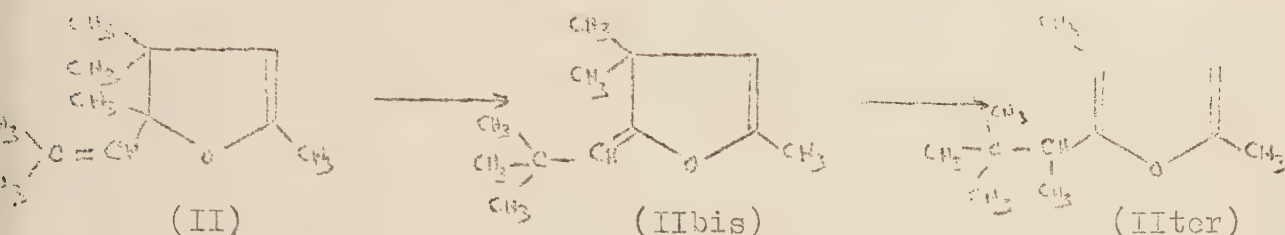


Il est à noter que seul l'emploi d'une cathode de plomb a permis d'obtenir cette fraction intermédiaire entre (II) et (III). Lors de la distillation des produits obtenus avec une cathode d'étain ou de mercure, on passe directement du corps (II) au corps (III).

I bis : Essais d'isomérisation du corps (II) en produit furannique :

Le problème consistait à faire migrer la double liaison extérieure au noyau à l'intérieur de celui-ci.

La migration de cette double liaison impliquait le déplacement de deux groupes méthyle ainsi que le montre le schéma suivant:



Les agents employés ont été le tertiobutylate de potassium, l'éthylate de potassium et le triphénylméthylsodium. Enfin le butyllithium a été essayé pour obtenir la formation d'un alcool β -acétylénique selon la méthode employée par Paul et Tchelitcheff (19 et 23) qui en particulier préparaient un alcool γ -acétylénique à partir du dihydropyranne.

a) : Ethylate et Tertiobutylate de potassium .

Ces alcoolates ont été préparés en dissolvant le potassium dans un excès de l'alcool correspondant. Puis le corps (II) était ajouté, et un chauffage au reflux de l'alcool était effectué pendant des temps allant de 6 H. à 240 H., sous atmosphère d'azote.

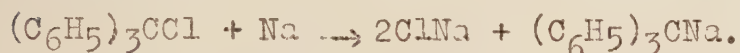
Le produit de ces réactions, après redistillation possédait encore les constantes physiques de produit (II) (point d'ébullition, constante diélectrique, indice de réfraction, spectre Raman).

Dans une autre série d'essais, pour augmenter la température de la réaction l'excès d'alcool a été chassé, ce qui permettait alors d'opérer à environ 185° au reflux du produit (II). Mais les

résultats sont restés les mêmes que précédemment

b) : Triphényl méthyl sodium.

Ce corps a été préparé en solution étherée par action de l'amalgame de sodium à 1 % sur le chlorure de trityle suivant la réaction :



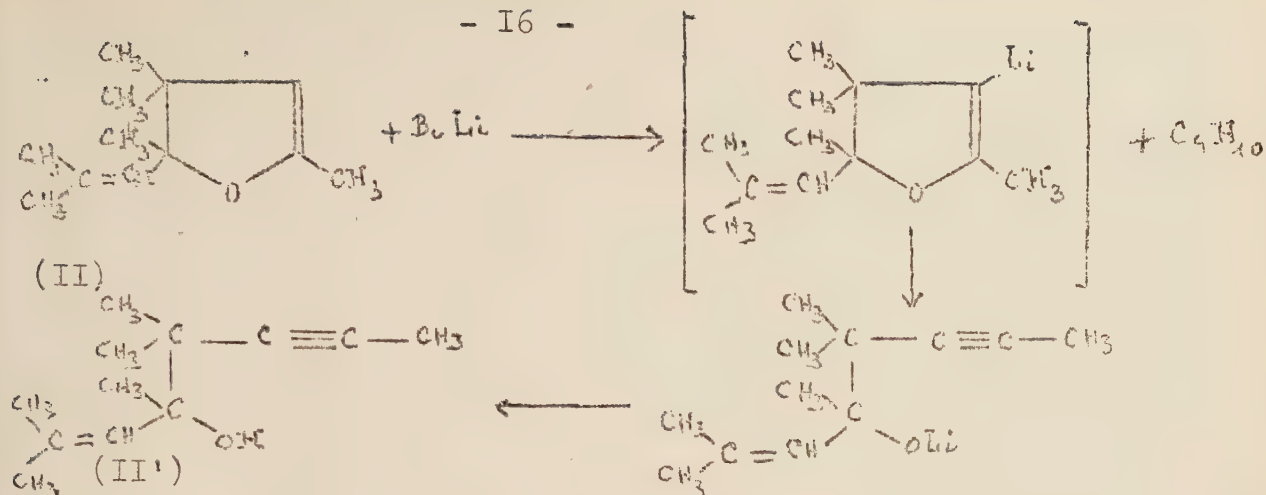
Le produit (II) était alors ajouté et chauffé au reflux de l'éther pendant des temps allant de 1 H. à 6 H. .

Après hydrolyse, extraction et distillation, on recueillait un corps possédant encore toutes les constantes du produit (II).

Pour augmenter la température de la réaction, le triphénylméthylsodium a ensuite été préparé non plus dans l'éther, mais dans le produit (II) lui-même, ce qui permettait de chauffer à 185°. Après 4 heures de reflux, hydrolyse, extraction et distillation, la seule fraction encore distillable possédait toutes les constantes du produit (II). Du fait des conditions très énergiques mises en jeu, la moitié environ du corps de départ se trouvait résifiée.

c) : Butyl - lithium.

Le butyl-lithium, agissant sur le produit (II), devrait donner la réaction suivante en adoptant le schéma indiqué par Paul et Tchelitcheff pour le dihydropyranne :



Or, le produit de cette réaction possède encore toutes les constantes physiques du corps (II). Le spectre Raman ne présente aucune raie acétylénique même faible.

En conclusion de ces essais, on peut penser que le produit dihydrofurannique (II) possède une grande stabilité vis à vis des agents alcalins employés. La transposition en un corps furannique semble difficile à réaliser, car elle implique une migration de plusieurs groupements méthyle en 1-3. Quant à la formation d'un alcool β -acétylénique, par ouverture du cycle, elle semble ne pas pouvoir être effectuée.

II - Réduction de l'Aldéhyde Crotonique

a) : Alcool crotylique



La réduction électrolytique de l'aldéhyde crotonique donne suivant les conditions opératoires des quantités variables mais faibles d'une fraction liquide distillant entre 42° et 50° sous 40 mm. Cette fraction représente de 1 à 10% de l'aldéhyde crotonique mis en jeu. Son importance varie à peu près en raison inverse de la densité de courant.

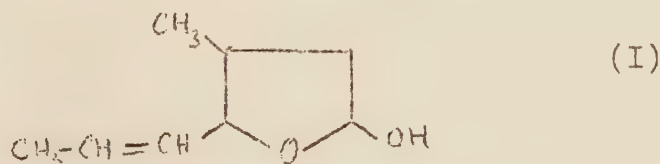
Après une deuxième distillation on obtient un produit liquide qui distille à 45° sous 40mm.

Son spectre Raman présente une raie éthylénique forte à 1677 cm^{-1} .

Son indice de réfraction est $D_D^{19} = 1,4245$, la densité $N_4^{15} = 0,850$

Ces constantes correspondent à celles de l'alcool crotylique (22).

b) Méthyl-3 β -méthylvinyl-2 tétrahydrooxy-5 furanne - (ou α -hydrooxy α' propényl β' -méthyl tétrahydrofuranne).



La réduction électrolytique de l'aldéhyde crotonique donne ce corps avec des rendements variant peu selon le mode opératoire (18 à 22% environ).

Ainsi que Glacet l'a montré ce corps existe sous deux formes différant par la position du groupe hydroxyle (16). La présence de trois carbones asymétriques devrait conduire à quatre paires

d'enantiomorphes et l'on n'en trouve que deux. Glacet pense qu'au moment de la fixation du radical : $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CHOH}$ sur la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'aldéhyde crotonique, une interaction, ou l'encombrement stérique, entre les groupements méthyle et propényle détermine leur position par rapport au plan du cycle en formation.

La distillation sous pression réduite des produits de réduction, après séparation d'une fraction de tête contenant l'alcool crotylique permet de séparer les deux formes trouvées par Glacet. Après redistillation on trouve les points d'ébullition suivants : Forme A : $E_{15} = 107^\circ - 108^\circ$ et forme B : $E_{15} = 113^\circ - 114^\circ$. La température s'élève ensuite jusqu'au point d'ébullition du di-propénylglycol.

La réduction électrolytique ne donne donc que les deux formes A et B signalées par Glacet.

L'acétylation pyridinée donne deux acétines.

Celle de la forme A a un point d'ébullition : $E_{15} : 113^\circ - 114^\circ$

Celle de la forme B : $E_{15} = 117^\circ - 118^\circ$.

Leur pyrolyse donne un seul et même corps dihydrofurrannique de point d'ébullition $E_{40} = 59^\circ$ conforme à celui indiqué par Glacet (16). Ce corps fournit d'ailleurs le même spectre Raman que le produit dihydrofurannique préparé par Glacet. Il possède également le même indice de réfraction et la structure sera confirmée par ozonisation.

c) : Dipropényl-glycol : Octadiène-2,6 Diol-4,5

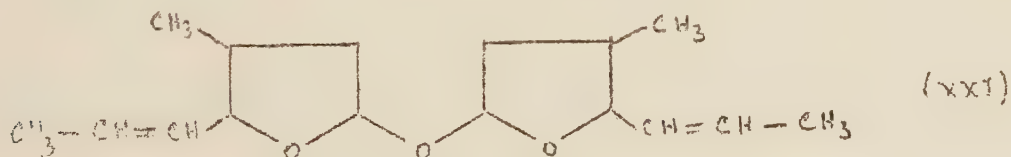


La distillation fractionnée des produits de réduction donne une fraction $E_{I5}=120^\circ-130^\circ$ dont l'importance varie beaucoup suivant le mode opératoire. Elle peut représenter de 5' à 25% de l'aldéhyde crotonique mis en jeu. Cette fraction voit après redistillation son point d'ébullition se stabiliser à $E_{I5}=125^\circ-127^\circ$. Le spectre Raman correspond à celui du Dipropényl-glycol.

L'acétylation conduit à une diacétine dont le point d'ébullition $E_{I5}=136^\circ-137^\circ$ correspond à celui donné par Charon (13).

En dehors des trois produits indiqués, il reste encore une fraction lourde distillant nettement au dessus du dipropénylglycol. Cette fraction peu importante si l'on emploie une cathode d'étain, le devient davantage avec une cathode de plomb.

Son point d'ébullition, $E_{I5}=135^\circ-150^\circ$ ne se stabilise pas par des redistillations successives. Elle n'est donc pas constituée d'un produit unique; sans doute l'un de ses constituants peut-il être l'oxyde de tétrahydrofuryle signalé par Glacet (20) :



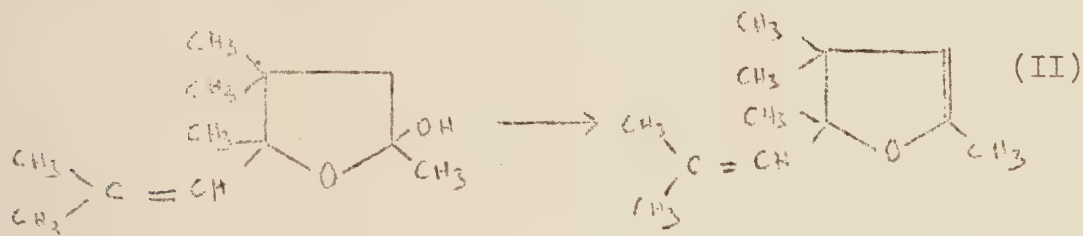
D'ailleurs, la production de ces produits lourds se faisant au détriment de celle du corps (I), je me suis efforcé de prévenir leur formation en modifiant les conditions opératoires.

II bis: Déshydratation

de 1' α -hydroxy α' -propényl β' -méthyl tétrahydrofuranne

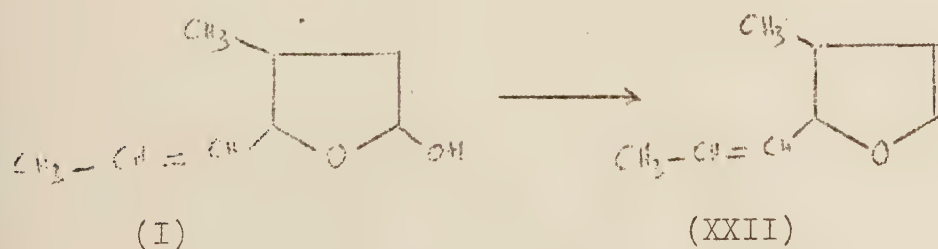
Structure du produit obtenu

Contrairement à ce qui se produit dans la réduction de l'oxyde de mésityle, on n'obtient pas directement ici de corps dihydrofurannique. On peut supposer que le produit α -hydroxytétrahydrofurannique, formé en réduisant l'oxyde de mésityle, se déshydrate à la distillation pour former le corps dihydrofurannique (II), cette déshydratation étant facile puisque le groupe hydroxyle est tertiaire :



Dans le corps(I), l'hydroxyle étant secondaire, la déshydratation demande des moyens plus énergiques.

Le procédé employé a consisté à pyrolyser les acétines des formes A et B du corps(I) selon la méthode utilisée par Glacet (16). On obtient alors le corps (XXII) de point d'ébullition $E_{40} = 59^\circ$.

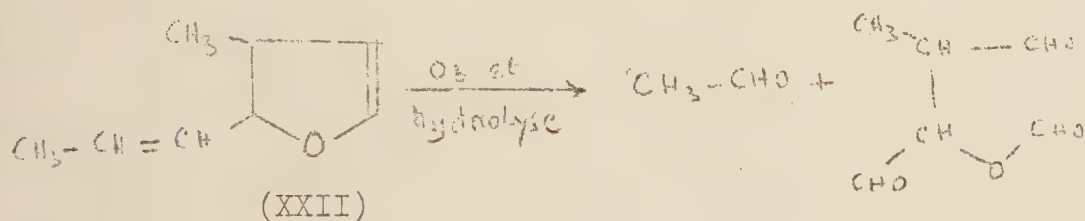


La structure du corps(XXII) que Glacet avait déduite de celle du corps(I), elle-même établie par hydrogénation en méthyl-3 heptanediol 1-4, a été confirmée ici par ozonolyse.

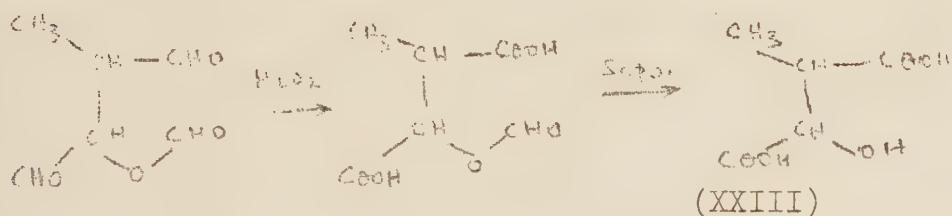
L'ozonisation du corps (XXII), donne , après hydrolyse, une

fraction neutre dans laquelle on caractérise l'acétaldéhyde par sa 2-4 dinitrophénylhydrazone fondant à 166°. Le reste de la fraction neutre est constitué par une huile visqueuse. Il en est de même de la fraction acide, d'ailleurs peu importante. L'isolement de corps purs à partir de ces huiles semblant malaisé, une autre méthode d'ozonolyse a été employée. Cette méthode (21) consiste à traiter par l'eau oxygénée à 20 volumes la solution provenant de l'hydrolyse de l'ozonide, afin d'obtenir une oxydation poussée jusqu'au stade acide.

On a probablement dans le premier cas la réaction suivante :



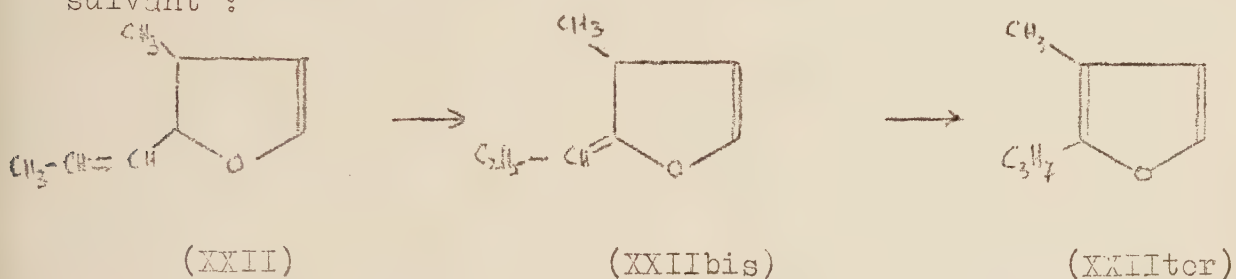
Dans le deuxième cas, on a en plus :



Le formiate saponifié, donne l'acide β -méthyl malique(XXIII) caractérisé par son point de fusion et son analyse; et l'acide formique que l'on met en évidence par formation de son anilide. Ces résultats confirment la structure indiquée par Glacet. Ici, l'acétaldéhyde formé à l'hydrolyse échappe à l'oxydation ultérieure car il distille lorsque l'on achève l'hydrolyse en chauffant la solution.

II ter : Essais d'isomérisation du corps (XXIII) en produit furannique.

Comme précédemment avec le corps (II) obtenu à partir d'oxyde de mésityle, le problème consistait à faire rentrer dans le cycle la double liaison extérieure à celui-ci, selon le schéma suivant :

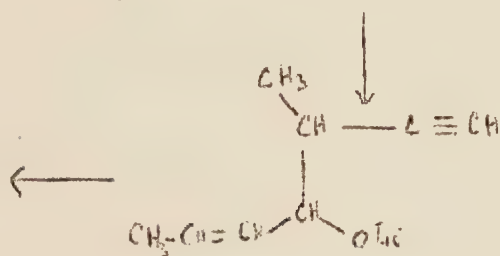
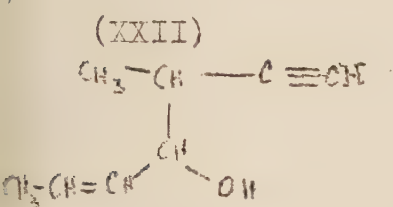
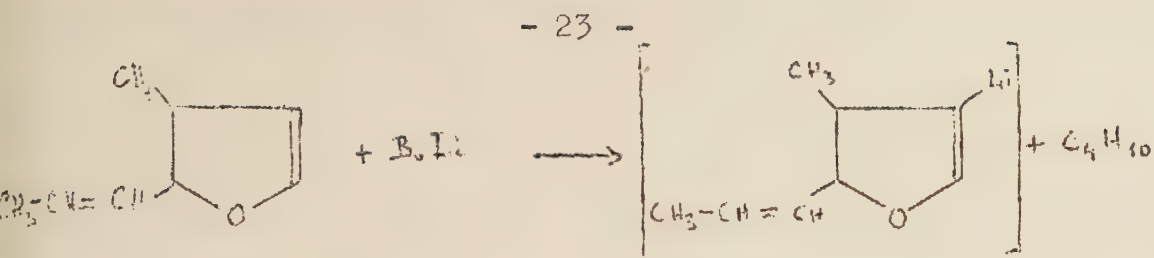


Les mêmes agents d'isomérisation ont été essayés comme pour le corps (II) : éthylate et tertibutylate de potassium, triphénylméthyl sodium. Le butyl lithium a aussi été utilisé pour tenter de faire un alcool β -acétylénique.

Contrairement à ce qui se produisait avec le corps (II), il n'a presque jamais été retrouvé de produit (XXII) intact en fin de réaction. Par contre, une formation abondante de résines a seule été constatée dans la plupart des essais.

Il est possible que le corps intermédiaire (XXIIbis) se soit formé, mais celui-ci étant deux fois oxyde de vinyle a pu se polymériser trop rapidement pour permettre le passage au corps (XXIIter).

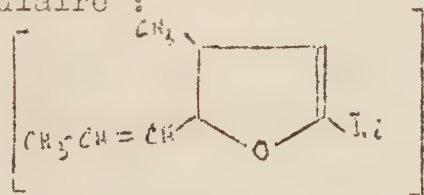
L'emploi du butyl lithium aurait dû donner la réaction suivante :



(XXII')

Or, à côté de résines, le produit obtenu possède encore toutes les constantes du corps (XXII). Le spectre Raman ne présente aucune raie acétylénique même faible.

Il est possible, comme le signalent Paul et Tchelitcheff (19) à propos du dihydropyranne que la substitution sur le corps (XXII) se soit faite en position α et non en position β - . Dans ce cas, la forme intermédiaire :



serait stable et à l'hydrolyse, on retrouverait le corps de départ (XXII).

CHAPITRE III

Variation des pourcentages des divers produits de réduction selon les conditions opératoires.

Les facteurs pouvant avoir une influence sur la composition du mélange des produits de réduction sont par ordre d'importance décroissante : la nature du métal constituant la cathode, la densité de courant à la cathode, la nature et la concentration de l'électrolyte et la température maintenue pendant la réduction.

De ces divers facteurs, le premier est celui qui autorise les plus grandes variations dans la conduite de l'opération. En utilisant divers métaux, on peut ainsi faire varier la surtension d'hydrogène dans de larges limites, depuis le mercure et le plomb qui possèdent une surtension élevée, jusqu'au fer et au cuivre dont la surtension d'hydrogène trop faible ne permet même plus d'obtenir de réduction.

La densité de courant, elle aussi, conditionne en partie la surtension d'hydrogène d'après la loi de Tafel :

$$\underline{N=a + b \log l} \quad (a \text{ et } b \text{ sont les constantes})$$

N représentant la surtension et l la densité de courant.

Mais elle n'est pas susceptible de subir les mêmes variations. En effet, une densité de courant trop faible impliquerait, pour faire passer une quantité de courant suffisante dans le temps d'une opération, des surfaces de cathode trop importantes. Et une densité trop forte aboutirait à produire un dégagement d'hydrogène gazeux sans qu'il y ait alors réduction.

La nature de l'électrolyte est imposée par la nature des produits à réduire, trop sensibles au milieu acide. On opérera

donc avec des sels neutres ou faiblement alcalins quant à la concentration de ces sels, elle est souvent limitée par leur solubilité dans l'eau.

La température ne peut être maintenue à un niveau trop bas, sous peine de voir se former des dépôts solides gênants : en général on ne descendra pas en dessous de -5°. Et à température trop haute, les rendements diminuent par dégagement d'hydrogène, l'absorption sur la cathode des produits à réduire étant fortement diminuée dans ces conditions.

I/ Réduction de l'oxyde de mésityle .

Les cathodes d'aluminium, de cuivre, de fer et de cadmium ne permettent d'obtenir aucun produit de réduction. Seules les cathodes de mercure, de plomb et d'étain ont permis d'obtenir les corps cherchés.

Suivants les conditions de densité de courant et de température, en opérant avec des électrolytes identiques (carbonate de sodium à 7%), on a les résultats suivants en fonction de la cathode employée :

Nature de l'Electrode	Corps dihydro- furannique (II)	β-Cetol (III)		glycol (IV)
		cis-	trans	
			env.	
Mercure	20 à 30 %	5 à 10%	10%	0 %
Plomb	16 à 32 %	13 à 32%	6 à 10%	0 %
			env.	
Etain	20 à 33 %	0 %	20 à 25%	5%

- 20 -

On voit que le composé dihydrofurannique (II) se forme toujours à peu près dans les mêmes limites de pourcentage. Pour le β -cétol (III), le fait le plus marquant est la séparation entre les formes cis et trans suivant les cas. Avec le mercure on a environ autant de l'une et de l'autre forme, avec le plomb, il y a prédominance marquée de la forme cis, alors que la forme trans est la seule identifiée dans le cas de l'étain.

On voit enfin le glycol (IV) se former en petites quantités, et uniquement avec une cathode d'étain.

Pour une cathode de forme et de nature déterminée, et en employant des électrolytes de même nature (carbonate de sodium à 7%), on peut étudier les courbes de variation du rendement de l'un des corps (produit dihydrofurannique (II) par exemple) en fonction de la température, et en prenant pour chaque température des densités de courant variées (c'est-à-dire des intensités variées puisque la dimension de la cathode est fixée). Ces courbes ont pu être tracées dans le cas des cathodes de plomb et d'étain où l'on disposait d'un nombre d'essais considérable.

On constate dans les deux cas (voir tableaux en cartés I et II) que, pour chaque densité de courant la courbe du rendement en produit (II) en fonction de la température présente un maximum. Ces maxima sont à des températures d'autant plus élevées que la densité de courant est plus grande. Cependant la valeur de ces maxima n'est pas constante et passe elle aussi par un maximum pour une densité de courant donnée.

Il y a donc une température et une densité de courant optima

à respecter pour chaque type de cathode afin d'obtenir le rendement maximum en produit (II).

C'est ainsi que pour une cathode de plomb, l'électrolyte étant toujours une solution de carbonate de sodium à 7%, on a un rendement maximum de 32 % en produit (II) pour une température de 0° et une densité de courant de 0,01 A/cm².

Avec une cathode d'étain et le même électrolyte, le rendement maximum en produit (II) sera obtenu pour une température de + 10° et une densité de 0,01 A/cm².

Bien que présentant un tracé moins régulier, la courbe du rendement en β -cétol (III) pourrait être tracée de la même façon, mais l'objet essentiel de ce travail était surtout l'obtention du produit (II) avec un bon rendement et une pureté élevée; Ce sont donc les courbes de rendement de ce produit qui figurent ici.

On voit l'intérêt qu'il y a à employer une cathode d'étain, à la place des autres métaux. D'une part, le rendement en produit (II) est supérieur à ceux obtenus autrement, ensuite le rendement optima est obtenu pour une température de + 10° au lieu de 0° ce qui permet un refroidissement plus aisé. De plus, la réduction, comme le montrent les courbes de rendement, peut être effectuée à des températures beaucoup plus élevées (20° à 30°) et avec de fortes intensités sans que les rendements soient trop abaissés : on a encore un rendement de 23 % à + 30 ° avec une densité de courant de 0,02 A/cm². Dans le cas d'une cathode de plomb au contraire, les rendements diminuent très vite au dessus de + 10°. Enfin l'emploi d'une cathode d'étain, en évitant la formation dans les produits de réduction de la fraction de point d'ébulli-

tion $E_{15}=94^{\circ}-105^{\circ}$, ainsi que de la forme cis du corps (III) permet une excellente purification du produit (II).

En effet entre le corps(II) $E_{15}=75^{\circ}$ et la forme trans du corps (III) $E_{15}-132^{\circ}$ on ne recueille pratiquement aucune fraction intermédiaire.

Comme par ailleurs la séparation de l'oxyde de mésityle et du produit(II) est très facile, on peut obtenir ce dernier à l'état pur après une seule redistillation.

II - Réduction de l'aldéhyde crotonique

Les cathodes d'aluminium, de cuivre et de fer n'ont pas permis l'isolement de produits de réduction duplicative. Mais les cathodes de mercure, de plomb, de cadmium et d'étain ont permis de parvenir aux corps cherchés.

Suivant les conditions de densité de courant et de température, en opérant avec des électrolytes identiques(bicarbonate de sodium à 5%) on a les résultats suivants en fonction de la cathode employée :

: Nature de l'électrode :	: Produit hydroxytétrahydro- : Glycol(XX) :	: :
: :	: furannique(I) :	: :
: Mercure :	: 30 à 40 % :	: env. 5% :
: Plomb :	: 17 à 25 % :	: 6 à 9 % :
: Cadmium :	: 13 à 18 % :	: env. 10 % :
: Etain :	: 13 à 23 % :	: 20 à 30 % :

On voit que, exception faite pour le mercure, le rendement en produit (I) reste à peu près constant d'un métal à l'autre, alors que celui du glycol augmente notablement lorsque la surtension diminue. La variation est la même que celle constatée par voie chimique : le magnésium à potentiel de réduction élevé (-1,55 V.) donne presque uniquement des dérivés α' -hydroxytétrahydrofuranniques, le zinc (-0,76 V.) uniquement des glycols. Les résultats indiqués pour le produit (I) sont les rendements globaux sans faire la distinction entre la forme A et la forme B. Fait à remarquer, après une rectification soigneuse du mélange de ces deux isomères on trouve dans tous les cas un rapport à peu près constant entre ces deux formes avec environ 70 % de forme A et 30 % de forme B, chiffres comparables à ceux trouvés par Glacet dans la réduction par le magnésium et l'acide acétique (169).

Comme pour l'oxyde de mésityle, on peut déterminer les conditions optima d'obtention de tel ou tel produit de réduction. Encore ici, les résultats les plus systématiques ont été obtenus par l'emploi de cathodes de plomb ou d'étain.

Les courbes de rendement (voir tableaux encartés III et IV) ont été tracées pour le produit α' -hydroxytétrahydrofurannique (I), sans faire la distinction entre les formes A et B. Elles ont ^{été} établies de la même manière que celles concernant la réduction de l'oxyde de mésityle. On y trouve la variation du rendement en produit (I) en fonction de la température, et ceci avec plusieurs densités de courant pour chaque température.

On retrouve des courbes à maxima, avec élévation de la tempéra-

ture du maximum pour une augmentation de la densité de courant. La valeur de ces maxima passe elle aussi par une valeur maxima pour une densité de courant donnée.

On peut donc établir pour les deux cathodes utilisées couramment ici (plomb et étain) les températures et les densités de courant optima afin d'obtenir les rendements les plus élevés en produit (I).

Ainsi, avec une cathode de plomb et une solution à 5 % de bicarbonate de sodium comme électrolyte, on a un rendement maximum de 25 % en produit (I) pour une température de 0° et une densité de courant de 0,0075 A/cm².

Avec une cathode d'étain de même surface et un électrolyte de même composition, on a un rendement maximum de 23 % en produit (I) par une température de + 10° et une densité de courant de 0,01 A/cm².

Cependant, il y a un intérêt marqué à employer une cathode d'étain, bien que le rendement en produit (I) soit du même ordre qu'avec une cathode de plomb. En premier lieu, une température de + 10° est plus facile à maintenir; cette température peut être augmentée, sans risque de voir les rendements baisser trop rapidement: ainsi on obtient encore 18 % à la température de + 20° pour une densité de courant de 0,015 A/cm², ce qui est impossible dans le cas du plomb. Enfin et c'est là le point le plus important, les produits obtenus avec emploi d'une cathode d'étain une fois purifiés se conservent longtemps sans décomposition appréciable; alors que ceux obtenus par l'autre méthode, bien qu'ayant subi la même purification, subissent peu à peu une polymérisation plus ou moins grande, même s'ils sont conservés en tube scellé. Sans doute de

faibles quantités de produits secondaires de la réaction, difficilement séparables par distillation, souillent-elles les produits réduits par une cathode de plomb. Bien que le nombre d'expériences soit moins considérable, il semble que le mercure et le cadmium ne permettent pas non plus d'obtenir des produits parfaitement purs, et possédant par conséquent une bonne stabilité.

Enfin, on n'obtient que très peu de produits lourds du type (XXII) avec une cathode d'étain, contrairement à ce qui se passe notamment avec le mercure et surtout avec le plomb.

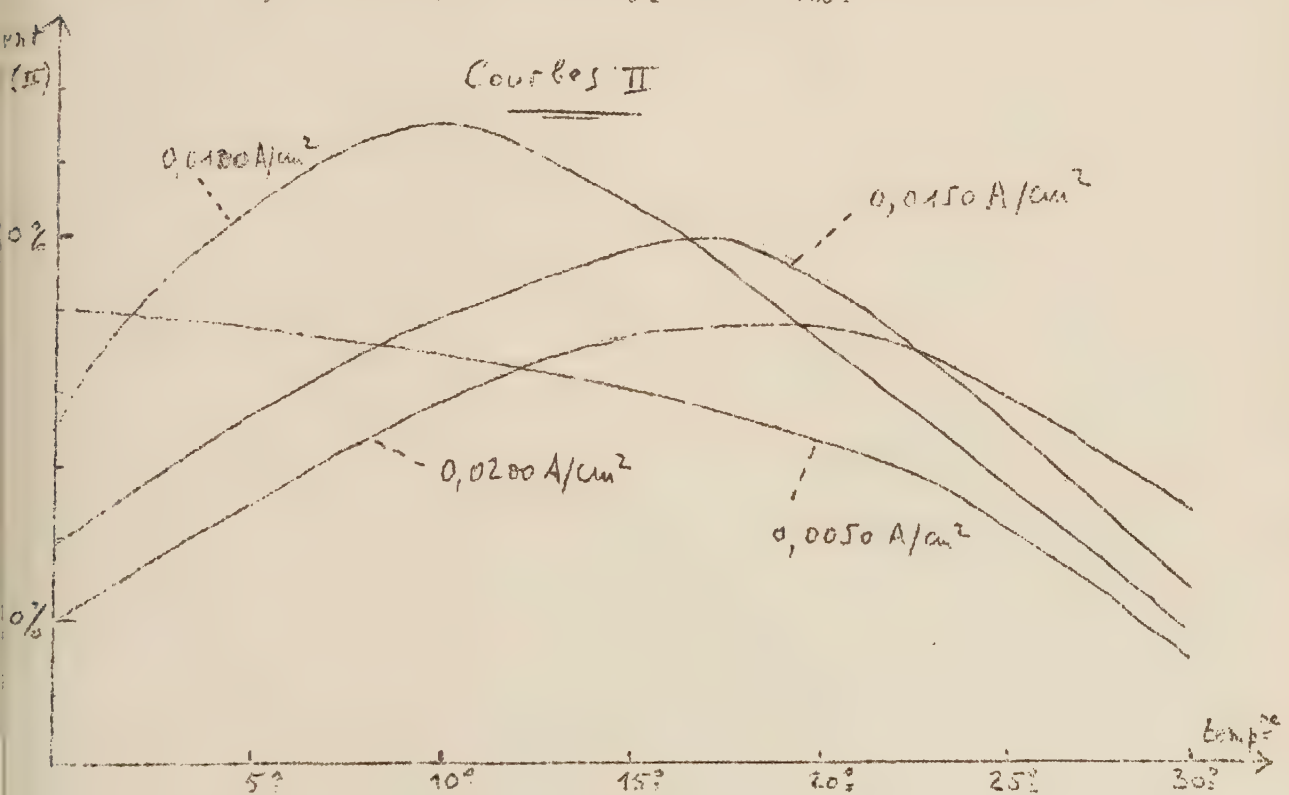
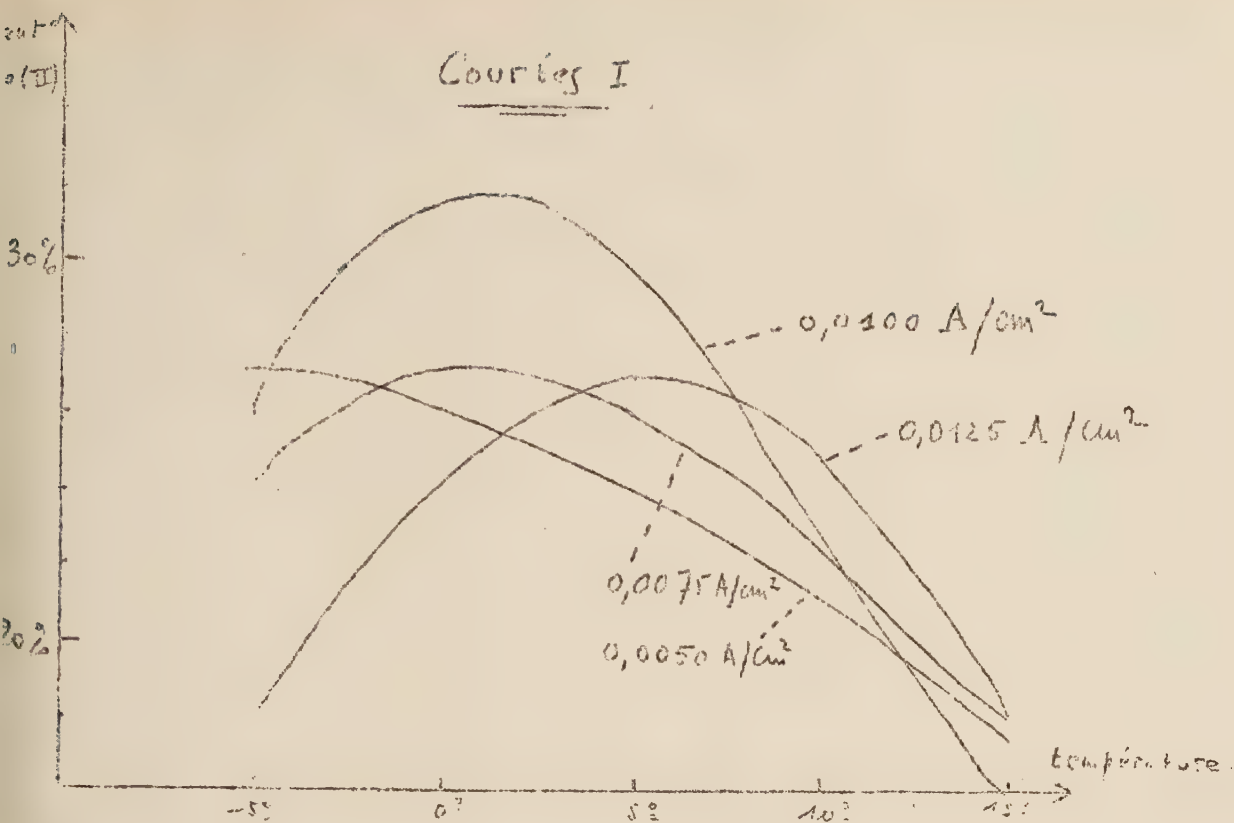
Les courbes de rendement obtenues pour les produits (I) et (II) (voir tableaux I, II, III, IV) présentent toutes le même aspect, et pour une densité de courant donnée, on voit le rendement augmenter en fonction de la température, passer par un maximum et décroître ensuite.

Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : à basse température on a souvent formation de précipités solides qui perturbent la réaction, en particulier par enrobage d'une partie plus ou moins importante de la cathode. De plus la fixation d'un biradical sur une molécule d'aldéhyde ou de cétone α -éthylénique (ou de deux monoradicaux entre eux suivant que l'on adopte l'un ou l'autre des mécanismes proposés) est sans doute moins facile, d'où baisse du rendement en produit (I) ou (II).

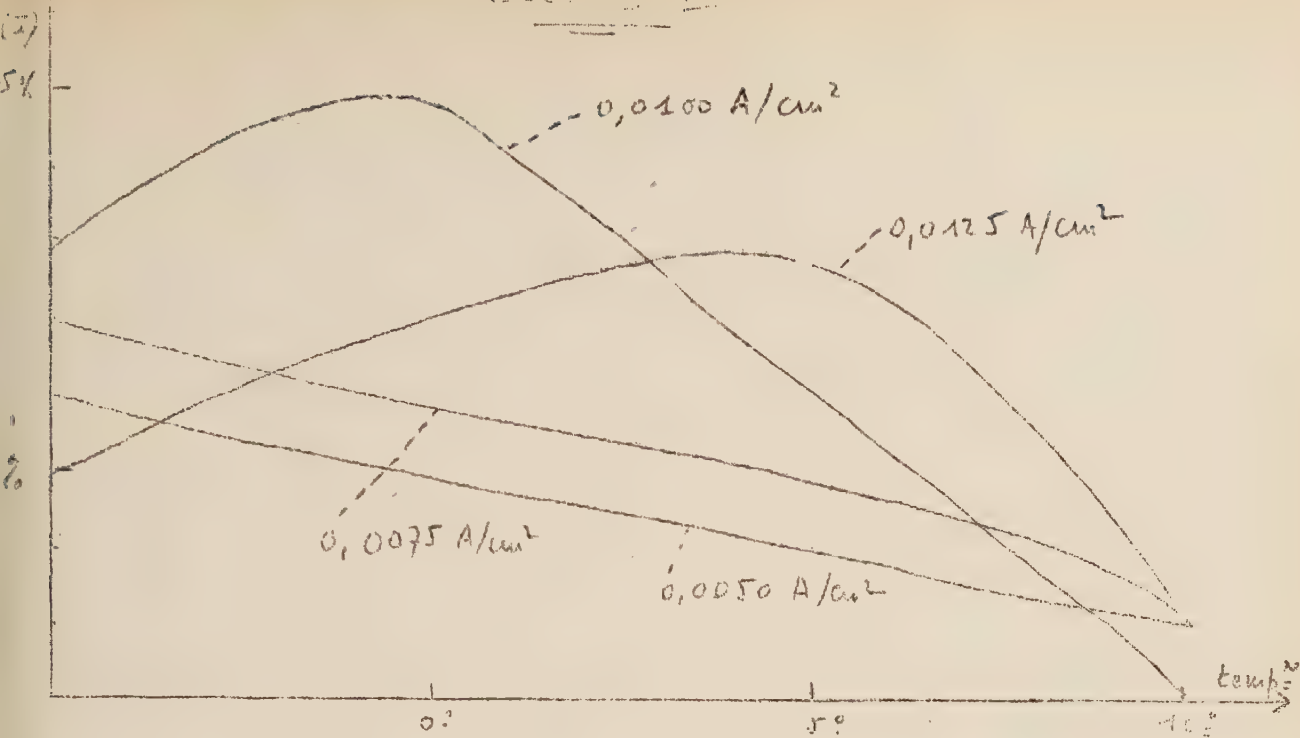
A température trop élevée, au contraire, on a dégagement d'hydrogène et l'absorption des produits à réduire sur la cathode se

trouve diminuée ce qui abaisse également les rendements.

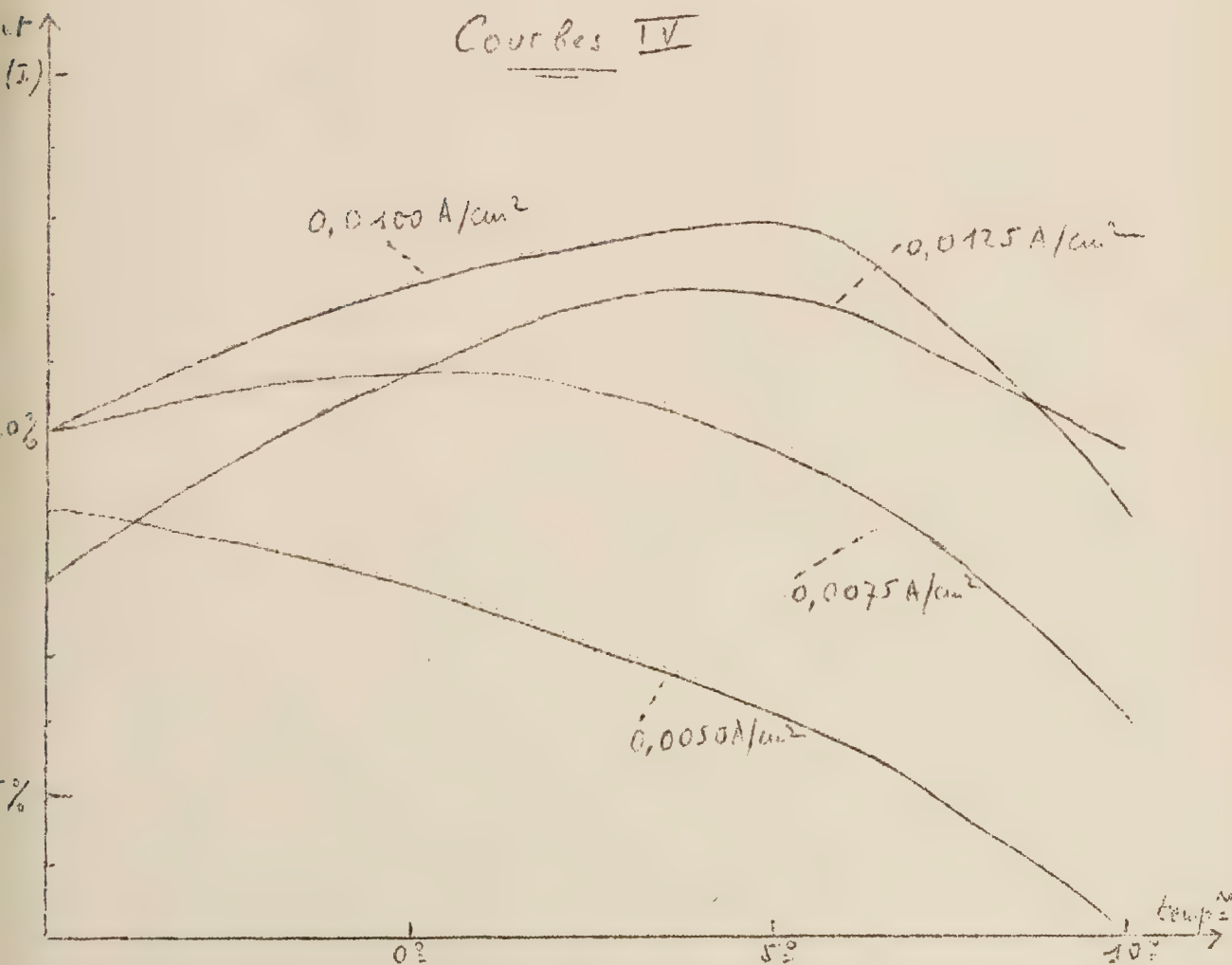
En ce qui concerne l'influence de la densité de courant, on peut penser qu'une trop faible valeur de celle-ci ne permet pas une surtension suffisamment forte pour avoir une réduction dans de bonnes conditions. Et une densité trop élevée donne un dégagement d'hydrogène gazeux au détriment du rendement en produits de réduction.



Courbes III



Courbes IV



PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Réduction électrolytique des aldéhydes et cétones α -éthyléniques. Appareillages et généralités.

Il y a intérêt à effectuer ces réductions en milieu faiblement alcalin du fait de l'instabilité plus ou moins grande des produits de réaction à un P_H acide. Dans le cas de l'oxyde de mésityle, les carbonates alcalins conviennent très bien, alors que pour l'aldéhyde crotonique il faut utiliser des bicarbonates alcalins et encore est-il nécessaire pour maintenir un P_H convenable de faire passer un courant de gaz carbonique dans la cellule au cours de la réduction.

L'oxyde de mésityle et l'aldéhyde crotonique ont une solubilité appréciable dans l'eau pure (3% pour le premier et 18% pour le second) mais elle décroît rapidement lorsque l'on a affaire à une solution plus ou moins concentrée de carbonates ou de bicarbonates (par exemple : $CO_3 Na_2$: 7%, ou $CO_3 NaH$: 5%) .

Il ne peut donc être question d'effectuer une réduction en milieu homogène, si l'on veut mettre en jeu des quantités suffisantes de produits à réduire dans un appareil de volume relativement réduit. Une bonne agitation sera donc nécessaire pour permettre une mise en solution du produit à réduire à mesure de l'avancement de la réaction.

L'usage de solvants pour homogénéiser le milieu est délicat: en effet les alcools risquent de se fixer sur la double liaison des noyaux dihydrofuranniques pour donner des acétals et les cétones ou aldéhydes peuvent subir la réduction, c'est ainsi que

l'acétone donnera du pinacol. L'emploi de dioxanne permet d'éviter ces inconvénients, mais les rendements ne semblent pas être améliorés pour autant.

L'emploi d'un diaphragme pour éviter l'oxidation anodique des produits formés, ou du produit carbonylé à réduire semble souhaitable.

En faits les premiers diaphragmes utilisés, en terre poreuse, présentaient une porosité insuffisante. De plus ils freinaient les échanges thermiques entre le compartiment anodique au centre, et le compartiment cathodique périphérique, bien refroidi par sa paroi externe. L'échauffement du liquide anodique, joint au dégagement gazeux sur l'anode, entraînaient une perte de liquide importante, perte non compensée, à cause de la mauvaise perméabilité du diaphragme.

Au contraire, l'usage d'un tissu de nylon à la place de la terre poreuse, n'entraînait pas les mêmes inconvénients.

Mais la suite des expériences m'ayant amené, pour diminuer la résistance de la cellule, à utiliser une anode de grande surface placée au voisinage immédiat de la cathode, la suppression du diaphragme devait être envisagée. Dans le cas de l'oxyde de mésityle, aucune augmentation des pertes, dues à l'oxydation anodique, ne fut observée. Avec l'aldéhyde crotonique, il en fut de même, à condition de n'introduire cet aldéhyde dans la cellule qu'au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Toutes les réductions, dont les résultats sont donnés dans ce travail, ont donc été effectuées sans diaphragme.

Cellule d'électrolyse : (voir figures hors texte)

Deux types de cellules ont été utilisées suivant que l'on employait comme cathode le mercure ou un autre métal.

a) Cathode Solide : (Plomb, Etain, Cadmium, Fer, Cuivre, Aluminium).

La cuve d'électrolyse est constituée par un b  cher en pyrex d'un volume de 1,5 l. environ.

La cathode est constituée par un cylindre du métal choisi, appliqué contre la paroi de la cuve de verre. La surface intérieure de ce cylindre étant d'environ 375 cm^2 .

L'anode est formée d'un cylindre en acier inoxydable placé dans l'axe du pr  c  dent et percé de trous, pour la circulation du liquide. Sa surface extérieure est d'environ 180 cm^2 .

Un faible espace reste libre entre les deux électrodes. Il est utilisé pour faire fonctionner un agitateur annulaire animé d'un mouvement alternatif vertical.

Un potentiomètre permet de mesurer le potentiel cathodique par rapport à l'électrode au calomel.

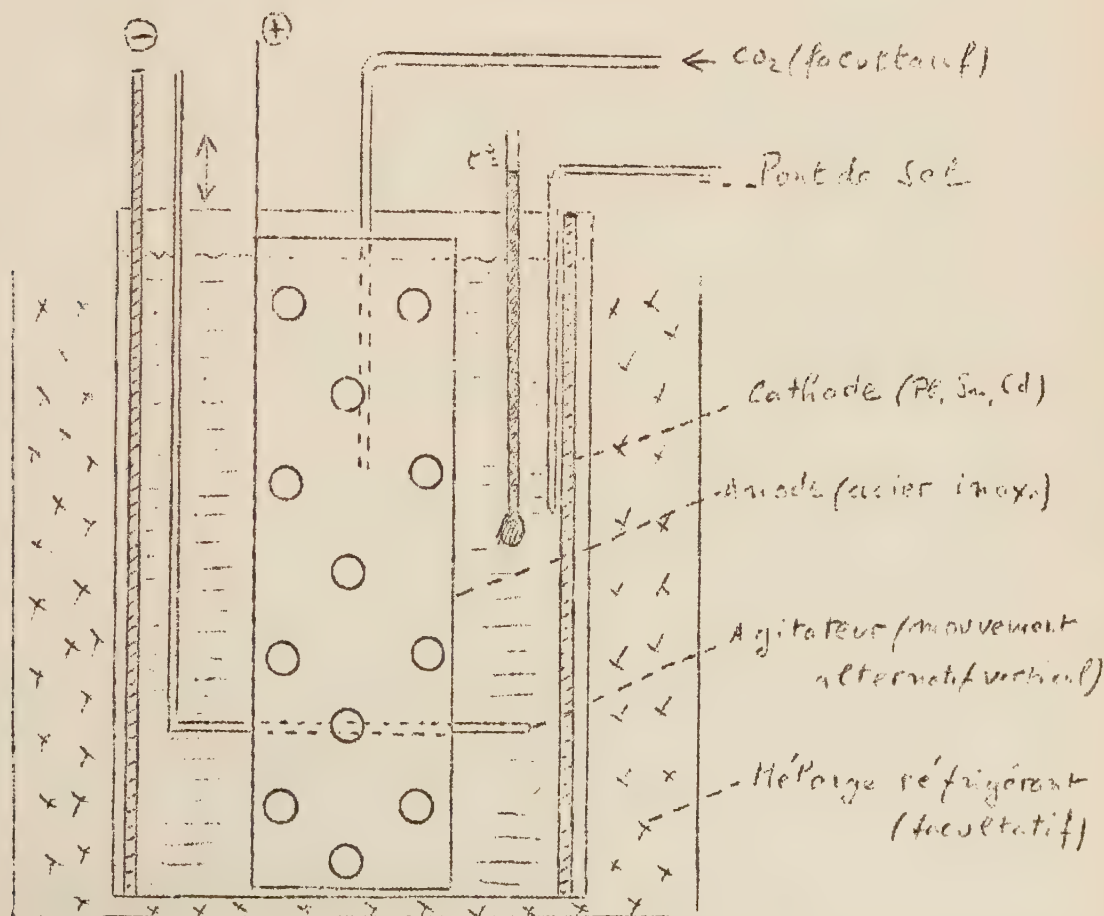
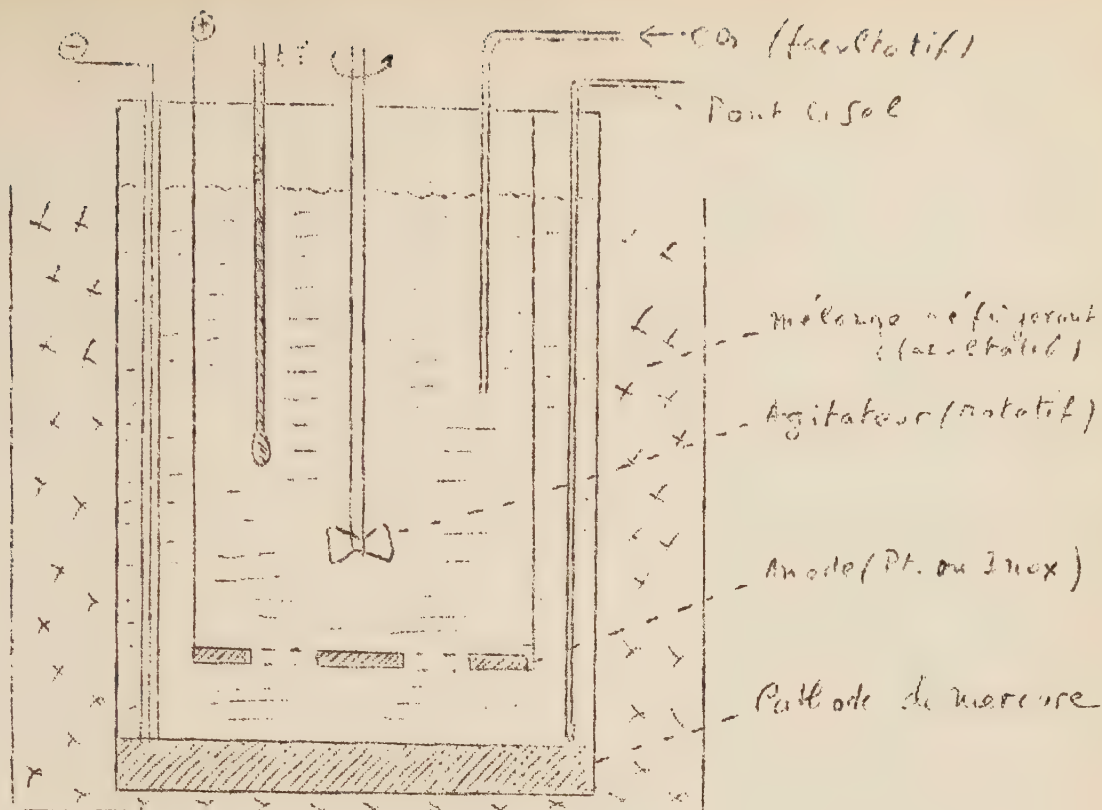
Le refroidissement est assuré par un bain : acétone, glace carbonique ou glace sel entourant la cellule d'électrolyse.

b) : Cathode Liquide : (Mercure).

La cathode est formée par du mercure placé au fond de la cellule. La surface libre du mercure étant d'environ 75 cm^2 .

L'anode est constituée par un anneau plat en acier inoxydable placé au-dessus du mercure, à 15 mm. environ de sa surface. La face inférieure de cet anneau ayant une surface d'environ 15 cm^2 .

Lorsqu'il s'agit de réductions à effectuer avec un électrolyte constitué par une solution aqueuse d'un bicarbonate alcalin (cas de l'aldéhyde crotonique), il est prévu dans la cellule un orifice pour un barbotage de gaz carbonique, afin d'éviter l'élévation du P_H au cours de la réaction.



CHAPITRE II

Réduction électrolytique de l'oxyde de mésityle :

I : Mode Opératoire :

Les électrodes sont décapées par immersion pendant une dizaine de minutes dans l'acide nitrique étendu (5 à 10 %). Elles sont ensuite lavées à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée. Dans le cas d'une cathode de mercure, il y a lieu de prendre du mercure propre. La cellule d'électrolyse est ensuite montée conformément au schéma, et le courant établi à l'intensité choisie; on verse ensuite l'électrolyte de manière à avoir les électrodes sous tension à mesure de leur immersion dans l'électrolyte. On verse en tout 900 c.c. d'électrolyte.

Il est constitué par une solution aqueuse (eau distillée) de sels alcalins. Suivant les cas, on emploie, le carbonate de sodium à 7 %, le bicarbonate de sodium à 5% ou le sulfate de sodium à 5 %. C'est le premier de ces trois sels qui a donné les meilleurs résultats.

L'agitation est mise en route, puis la température est réglée par addition de glace carbonique dans la cuve extérieure à la cellule.

L'oxyde de mésityle est alors ajouté en une seule fois; dans toutes les réductions effectuées, la quantité de cette cétone équivaut à 100c.c. soit 86 g.

Le courant est maintenu à intensité constante au moyen de rhéostats. On ajoute de petites quantités de glace carbonique, chaque fois que le thermomètre placé dans la cellule monte d'un degré par rapport à la température fixée.

L'opération est arrêtée après passage de 24 ampères-heure, soit un léger excès par rapport à la quantité de courant théorique qui est de : $\frac{86}{98} \times \frac{96500}{3600} = 23,5$ ampères-heure. On peut donc prendre sensiblement comme rendement en courant le rendement en produits réduits par rapport à l'oxyde de mésityle de départ.

Le contenu de la cellule est recueilli, on y joint les eaux de lavage des électrodes. Le tout est extrait, en trois ou quatre fois, avec un litre d'éther au total, puis la solution éthérée est lavée et séchée sur sulfate de sodium.

On distille l'éther dont les dernières traces sont chassées sous vide. on commence ensuite la distillation du résidu sous une pression de 100 mm. L'oxyde de mésityle non réduit distille entre 70° et 75°, entraînant au début sous forme d'un hétéroazéotrope les dernières traces d'eau pouvant subsister dans le mélange à distiller.

La pression étant ensuite abaissée jusqu'à 15 mm. on commence la distillation des produits réduits; au début, alors que la température dans le ballon est d'environ 80°, on observe la formation d'une mousse abondante, et de l'eau se condense dans le réfrigérant en même temps que la tête de la fraction $E_{15}=70-80^\circ$ ce qui donne une apparence laiteuse au liquide recueilli.

Le reste de cette fraction passe ensuite limpide. Cette fraction contient le produit (II). Puis la température s'élève rapidement jusqu'à 115° et dans l'intervalle 80° - 110°, on recueille très peu de liquide. A 110°, sauf si la réduction a été faite avec une cathode d'étain (dans ce dernier cas, rien ne distille entre 80° et 127°) on commence à recueillir une fraction liquide :

$E_{I5}=110^{\circ} - 120^{\circ}$. Elle renferme la forme cis du corps (III). On obtient ensuite une fraction assez peu abondante $E_{I5}=120^{\circ} - 127^{\circ}$ renfermant le glycol (IV) - Enfin la dernière fraction $E_{I5}=127-135^{\circ}$ renferme la forme trans du corps (III) à côté d'un peu de glycol (IV) .

La purification des corps (II) et (III) forme cis se fait facilement par une redistillation soignée des fractions $E_{I5}=70^{\circ}-80^{\circ}$ et $E_{I5}=110^{\circ}-120^{\circ}$. Le corps (III) cis est alors assez pur pour commencer à cristalliser, cette purification est complétée par une recristallisation dans l'éther de pétrole.

La fraction $E_{I5}=120^{\circ}-127^{\circ}$ additionnée de la moitié de son volume d'éther de pétrole et laissée à l'air donne après quelques jours un précipité solide qui recristallisé dans un mélange acétone-éther de pétrole donne l'hydrate du glycol (IV). Cet hydrate a un point de fusion de $77^{\circ}-79^{\circ}$, il possède 1/2 molécule d'eau par molécule de glycol. En chauffant un échantillon de cet hydrate sous un vide poussé (0,5 mm.), à la température d'ébullition de l'éther, dans un appareil destiné à sécher les produits d'analyse, on obtient le glycol déshydraté ($F=55^{\circ}$).

Enfin la fraction $E_{I5}=127^{\circ}-135^{\circ}$ cristallisant déjà à froid est recristallisée dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi la forme trans du corps (III) $F=52^{\circ}$.

Le résidu de la distillation des produits de réduction est en général peu abondant. L'emploi d'une cathode d'étain permet même d'obtenir un résidu assez peu souillé pour cristalliser dans le ballon de distillation. On y retrouve le corps (III) trans qui peut être recristallisé dans l'éther de pétrole.

II : Caractérisation des produits de réduction

a) : Tétraméthyl-2,3,3,5- β,β diméthylvinyl-2 dihydro-2,3 furan-
ne(II)

La corps obtenu dans les réductions électrolytiques de l'oxyde de mésityle décrites ici possède les constantes physiques suivantes :

<u>Valeurs trouvées</u>		<u>Valeurs indiquées précédemment(II)</u>
Point d'ébullition: $E_{15} = 75^\circ$	:	$E_{15} = 76^\circ$
:	:	:
Indice de réfraction : $N_D^{18} = 1,461$	:	$N_D^{18} = 1,461$
:	:	:
Densité : $d_4^{18} = 0,876$	:	$d_4^{18} = 0,875$
:	:	:
Constante diélectrique : $18 = 2,7$	:	$18 = 2,7$

La concordance est donc très satisfaisante

- <u>Analyse</u> :	Carbone %	:	Hydrogène %	:	<u>Oxygène</u> -(par dif- férence)
valeur théorique :	79,94	:	11,18	:	8,88
valeur trouvée :	80,01	:	11,28	:	8,71

Spectre Raman : 1 raie éthylénique en $1675-1680 \text{ cm}^{-1}$

Produit d'addition avec l'anhydride maléique :

On met dans un petit ballon 1,5 g. du corps (II), et 1 g. d'anhydride maléique. On ajoute 1 c.c. de benzène anhydre. On chauffe au bain-marie, jusqu'à ébullition. On laisse refroidir. On lave avec un peu d'eau. On sèche sur sulfate de sodium. On évapore le benzène. Il reste un produit visqueux que l'on extrait à l'hexane ce qui permet d'enlever une petite quantité de corps (II) n'ayant pas réagi. On traite le résidu par l'éther en agitant. On laisse déposer. On filtre, ce qui permet de récupérer environ

0,7 g. d'adduct maléique. Celui-ci recristallisé dans un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole possède un point de fusion de = 96°. Un mélange avec un échantillon fourni par Kolobielski ne présente pas d'abaissement de point de fusion.

b) : Pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentanol-I : (III)

Les corps obtenus dans les réductions électrolytiques possèdent les constantes physiques suivantes, après recristallisation dans l'éther de pétrole :

Valeurs trouvées

Valeurs indiquées par
(Kolobielski (8))

	<u>cis</u>	<u>trans</u>	<u>cis</u>	<u>trans</u>
<u>Pt de fusion</u> :	46°	52°	46°	52°
<u>Pt d'ébulli-</u> :	E ₁₅ =115°	E ₁₅ =132°	E ₁₅ =116°-117°	E ₁₅ =130°-132°
<u>tion</u> :				
<u>Pt de fusion</u> :	170°	203°	170°-171°	204°-205°
(semi-carbazones)				

Le mélange des deux produits fondant à 46° fond encore à 46°

Le mélange des deux produits fondant à 52° fond à 51°5

Cet abaissement de température est négligeable.

Les constantes indiquées sont d'ailleurs en concordance avec celles données par Kolobielski.

Analyse (cis) (F=46°)

Carbone % : Hydrogène % : Oxygène (par différence)

<u>valeur</u>	:	72,68	:	11,18	:	16,14
<u>théorique</u>	:		:		:	
<u>valeur</u>	:	72,60	:	11,21	:	16,19
<u>trouvée</u>	:		:		:	

Analyse (trans) (F=52°)

	<u>Carbonic %</u>	<u>Hydrogène %</u>	<u>Oxygène %</u> (par différence)
valcur	:	:	:
théorique :	72,68	11,18	16,14
valcur	:	:	:
trouvée :	72,59	11,17	16,24
	:	:	:

c) : Tétraméthyl -2,4,5,7 octadiène-2,6 diol-4,5 : (IV)

L'hydrate de ce glycol est recristallisé dans un mélange en parties égales d'éther de pétrole et d'acétone.

On trouve les valeurs suivantes :

<u>Valeurs trouvées</u>	<u>Valeurs indiquées par Kolobielski</u>
Pt de fusion :	F=78°-80°
Pt de fusion	:
du glycol anhydre :	F=55°-56°
	:

Le point de fusion du mélange des deux échantillons d'hydrate reste de 55°.

Analyse (hydrate)

	<u>Carbonic %</u>	<u>Hydrogène %</u>	<u>Oxygène %</u> (par différence)
valcur	:	:	:
théorique :	69,50	11,18	19,30
valcur	:	:	:
trouvée :	69,50	11,10	19,40

III: Résultats des diverses réductions d'oxyde de mésityle :

Rappelons qu'à la distillation des produits de réduction on isole les fractions suivantes :

Fraction I	= 70° - 75°	sous	100 mm.	(oxyde de mésityle restant)
"	2 = 70° - 80°	"	15 mm.	(corps (II))
"	3 = 80° - 110°	"	15 mm.	(cétone cyclopenténique)
"	4 = 110°-120°	"	15 mm.	(corps (III) cis)
"	5 = 120°-127°	"	15 mm.	(corps (IV))
"	6 = 127°-135°	"	15 mm.	(corps (III) trans)

a) : Cathode de Mercure :

On utilise ici une solution de bicarbonate de sodium à 5 % ou de carbonate de sodium à 7 % sans que les résultats soient modifiés.

On a les résultats suivants en % de l'oxyde de mésityle mis en jeu.

Il en sera de même pour les tableaux suivants :

Densité de courant (en A/cm ²)	0,026	0,053	0,053
température	20	20	0
Fraction I	10	14	10
" 2	30	22	20
" 3	0	0	0
" 4	5	10	10
" 5	0	0	0
" 6	10	10	10
Résidu	19	13	15
	26	31	35

On remarquera l'importance des pertes, qui sont dues pour une part à l'oxydation anodique et aussi par ailleurs à un entraînement mécanique du produit organique par les gaz dégagés, le système d'agitation employé ici facilitant cet entraînement.

Le rendement en courant a été établi en considérant les pertes comme étant constituées de produits non réduits.

b) : Cathode de Plomb :

Les électrolytes employés furent le carbonate de sodium à 7 % et le sulfate de sodium à 5 %. Le bicarbonate de sodium, qui avait été essayé, ne permettait pas d'obtenir de bons rendements en fractions distillables; les pertes, le résidu indistillable et la quantité d'oxyde de mésityle non réduits étaient très importants. Il semble qu'à la surface du plomb, se soit formé dans ce cas une couche d'une mauvaise conductibilité électrique.

Les courbes courant-tension tracées en mesurant le potentiel cathodique par rapport à une électrode de calomel et qui figurent ici (tableau encarté V) ont été établies pour des températures de 0° et + 10°, en employant le carbonate de sodium à 7% comme électrolyte.

I) = Electrolyte : carbonate de Sodium à 7 %

densité de courant (en A/cm ²)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
température	-5	0	+ 5	+10	+15
fraction I	25	22	20	20	18
" 2	27	26	24	21	17
" 3	2	4	3	4	3
" 4	22	26	26	25	28
" 5	0	0	0	0	0
" 6	8	8	8	8	10
résidu	5	4	3	5	4
pertes	11	10	16	17	20
rendement en courant	64	68	69	68	71

densité de courant (en A/cm ²)	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075
température	- 5	0	+ 5	+ 10	+ 15
fraction 1	21	20	17	17	16
- 2	24	27	26	22	18
- 3	4	5	3	2	3
- 4	20	24	24	27	30
- 5	0	0	0	0	0
- 6	6	8	9	8	10
Résidu	8	7	7	8	7
Pertes	17	9	14	16	16
Rendements en courant	62	71	69	67	68

densité de courant (en A/ cm ²)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
température	- 5	0	+ 5	+ 10	+ 15
fraction 1	21	19	17	18	13
- 2	26	32	30	23	16
- 3	6	4	3	5	6
- 4	23	21	23	26	32
- 5	0	0	0	0	0
- 6	8	7	9	9	10
Résidu	8	7	7	8	7
Pertes	8	10	11	11	16
Rendements en courant	71	71	72	71	71

densité de courant (en A/ cm ²)	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
température	- 5	0	+ 5	+ 10	+ 15
fraction 1	32	30	25	24	27
- 2	18	24	27	25	18
- 3	3	4	2	1	2
- 4	18	13	17	19	19
- 5	0	0	0	0	0
- 6	6	7	8	8	10
Résidu	10	9	11	11	12
Pertes	13	13	10	12	12
Rendement en courant	55	57	65	64	61

2) Electrolyte : sulfate de sodium à 5 %.

densité de courant (en A/Cm ²)	0,005	0,005	0,005	0,005
température	0	+ 5	+ 10	+ 15
fraction 1	18	17	18	19
- 2	20	17	16	14
- 3	3	4	3	2
- 4	21	22	24	27
- 5	0	0	0	0
- 6	10	9	8	10
Résidu	8	10	11	12
Pertes	20	21	20	16
Rendement en courant	62	62	62	65

densité de courant (en A/Cm ²)	0,01	0,01	0,01	0,01
température	0	+ 5	+ 10	+ 15
fraction 1	21	20	22	23
- 2	21	20	17	16
- 3	6	5	3	4
- 4	21	22	23	25
- 5	0	0	0	0
- 6	12	10	9	10
Résidu	9	10	11	12
Pertes	10	13	15	10
Rendement en courant	69	67	63	67

c/: Cathode d'étain :

Le bicarbonate de sodium à 5 % et le sulfate de sodium à 5 %, ont été essayés, mais les meilleurs résultats furent obtenus avec le carbonate de sodium à 7 %. Les courbes courant tension établies pour les températures de 10° et 20° figurent dans le tableau en carté VI.

densité de courant (en A/Cm ²)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
température	0	10	15	20	30
fraction 1	34	33	31	30	35
- 2	28	27	26	25	19
- 3	0	0	0	0	0
- 4	0	0	0	0	0
- 5	6	5	6	6	4
- 6	20	22	23	25	24
Résidu	2	2	1	1	3
Pertes	10	11	13	13	15
Rendement en courant	56	56	56	57	50

densité de courant (en A/Cm ²)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
température	0	10	15	20	30
fraction 1	35	24	25	30	36
- 2	25	33	31	27	20
- 3	0	0	0	0	0
- 4	0	0	0	0	0
- 5	6	5	6	5	5
- 6	22	25	25	24	22
Résidu	2	1	1	2	2
Pertes	10	12	12	12	15
Rendement en courant	55	64	63	58	49

densité de courant (en A/Cm ²)	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
température	0	10	15	20	30
fraction 1	36	27	23	22	28
- 2	22	28	30	29	21
- 3	0	0	0	0	0
- 4	0	0	0	0	0
- 5	4	5	5	5	6
- 6	23	24	25	25	25
Résidu	3	3	2	4	3
Pertes	12	13	15	15	17
Rendement en courant	52	60	62	63	55

densité de courant (en A/Cm ²)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
température	0	10	15	20	30
fraction 1	34	28	24	20	22
- 2	20	26	27	28	23
- 3	0	0	0	0	0
- 4	0	0	0	0	0
- 5	5	4	4	5	6
- 6	24	24	25	25	24
Résidu	4	3	5	5	6
Pertes	13	15	15	17	19
Rendement en courant	53	57	61	63	59

Réduction électrolytique de l'aldéhyde crotonique :I : Mode Opératoire :

Les électrodes sont nettoyées et lavées comme il a été indiqué à propos de la réduction de l'oxyde de mésityle.

Le courant est établi en prenant les mêmes précautions. L'électrolyte est ici constitué par 900 c.c. d'une solution de bicarbonate de sodium à 5%. Des essais ont été effectués avec des solutions de bicarbonate de potassium, à des concentrations allant de 5 à 12% sans que les résultats soient sensiblement modifiés.

Un courant de gaz carbonique est maintenu dans la cellule, durant la durée de la réduction, pour éviter que le P_H s'élève par formation de carbonate de sodium, du fait du dégagement de gaz carbonique à l'anode.

L'agitation étant mise en route et la température réglée, on ajoute 20 c.c. d'aldéhyde crotonique en une fois. Le reste de l'aldéhyde crotonique à réduire (50 c.c.) est placé dans une ampoule à robinet placée sur la cellule et ajouté goutte à goutte de manière à ce que cette addition soit terminée au moment où l'on a laissé passer les $\frac{3}{4}$ de la quantité de courant nécessaire soit 18 Ampères-heure. On a donc au total 70 C.C. soit 60 g. d'aldéhyde.

La température et l'intensité sont maintenues constantes durant toute la durée de l'opération.

On arrête la réduction après passage de 24 Ampères-heure, ce qui constitue un léger excès par rapport à la quantité de courant théorique qui est de $\frac{60}{70} \times \frac{96.500}{3.600} = 23$ Ampères-heure. Là aussi le rendement en produits réduits par rapport à l'aldéhyde crotonique est sensiblement égal au rendement en courant.

Le contenu de la cellule est extrait de la même manière que dans le cas de l'oxyde de mésityle. Toutefois, si l'on désire faire le bilan de la réduction, il est nécessaire d'employer 1.500 C.C. d'éther en six extractions, afin de recueillir la plus grande partie de l'aldéhyde crotonique non réduit. Si l'on désire seulement séparer les produits de réduction, il suffit d'un litre d'éther employé en quatre fois.

Après distillation de l'éther dont les dernières traces sont éliminées sous vide, on commence la distillation du résidu sous un vide partiel de 100 mm. On recueille l'aldéhyde crotonique non réduit, puis le vide étant porté à 40 mm, distille ensuite une petite quantité d'alcool crotylique entre 42° et 50°.

Le reste des produits de réduction est distillé sous un vide de 15 mm. On recueille ainsi une fraction $E_{15}=105^{\circ}-110^{\circ}$ et une fraction $E_{15}=110^{\circ}-120^{\circ}$. Ces fractions, l'une et l'autre liquide, contiennent la première, la forme A du corps(I), et, la seconde, la forme B. La seconde contient aussi un peu de dipropényl-glycol(XX).

Il faut trois redistillations de chacune des deux fractions pour isoler à l'état pur les formes A et B, la première ayant un point d'ébullition $E_{15}=107^{\circ}, 5-108^{\circ}, 5$ et la seconde $E_{15}=113^{\circ}-115^{\circ}$.

Enfin la dernière fraction de la distillation initiale a un point d'ébullition : $E_{15}=120^{\circ}-130^{\circ}$. Elle contient essentiellement le dipropényl-glycol (XX), $E_{15}=125^{\circ}-127^{\circ}$.

Les produits restant dans le ballon peuvent encore être en partie distillés, ils passent entre 135° et 150° sous 15 mm.

Leur purification par redistillation n'a pû être faite, la température montant progressivement sans marquer de palier.

II : Caractérisation des produits de réduction .

a) : Alcool crotylique

Le produit isolé des fractions de tête de la réduction de l'aldéhyde crotonique possède après redistillation un point d'ébullition de :

$$E_{40} = 45^{\circ}$$

$$E_{760} = 119^{\circ}$$

L'indice de réfraction est : $n_D^{19} = 1,4245$, la densité $d_4^{15} = 0,850$ ^{c'est} un liquide d'odeur piquante, incolore, mais jaunissant à l'air.

Son spectre Raman présente une raie éthylénique à 1677 cm^{-1}

Ces constantes physiques correspondent à celles de l'alcool crotylique (22).

b) : α -hydroxy α '-propényl ^{diméthyle} tétrahydrofuranne (I) :

Ainsi qu'il a été indiqué précédemment on arrive après quatre distillations à séparer la forme A : $E_{15} = 107^{\circ},5 - 108^{\circ},5$ de la forme B : $E_{15} = 113^{\circ} - 115^{\circ}$.

Ces deux formes A et B ont été traitées par la pyridine et l'anhydride acétique en vue de préparer leurs acétines.

On prend 15 g. de produit (I) que l'on met en solution dans 200 c.c. d'anhydride acétique et 400 c.c. de pyridine anhydre. On laisse une nuit en contact au frais et à l'obscurité. Le lendemain on distille sous pression réduite. La pyridine et l'acide acétique formé passent en tête. On recueille ensuite l'acétine. Celle de la forme A a pour point d'ébullition $E_{15} = 112^{\circ} - 113^{\circ}$, celle de la forme B : $E_{15} = 117^{\circ} - 118^{\circ}$, valeurs

conformes à celles données par Glacet(16). Le rendement est de 80 à 85%.

La pyrolyse de l'une ou l'autre de ces acétines, ou du mélange des deux conduit toujours à un seul et même produit dihydrofurannique (XXII) $E_{40}=59^\circ$ qui sera caractérisé.

Cette pyrolyse est décrite au chapitre suivant à propos de la déshydratation du corps(I) en produit dihydrofurannique.

Les constantes présentées par le corps (I) sont donc les suivantes :

Valeurs trouvées

	A	B
Pt Ebullition	$E_{15}=107^\circ,5-108^\circ,5$	$E_{15}=113^\circ - 115^\circ$
Pt Ebullition acétine	$E_{15}=112^\circ - 113^\circ$	$E_{15}=117^\circ - 118^\circ$
Indice de réfraction	$N_D^{20} = 1,4625$	$N_D^{20} = 1,4670$
Densité	$D_4^{20} = 0,986$	$D_4^{20} = 0,996$

Valeurs données par Glacet (16)

	A	B
Pt Ebullition	$E_{12}=104^\circ,5-105^\circ,5$	$E_{15}=113^\circ - 115^\circ$
Pt Ebullition acétone	$E_{12}=109^\circ,5 - 110^\circ$	$E_{13}=115^\circ - 116^\circ$
Indice de réfraction	$N_D = 1,4633$	$N_D^{17} = 1,4690$
Densité	$D_4 = 0,9868$	$D_4^{17} = 0,9975$

c) : Dipropényl glycol (XX)

En redistillant la fraction $E_{15} = 120-130^\circ$, on parvient à isoler, après deux opérations un liquide $E_{15} = 125^\circ-127^\circ$, incolore, assez visqueux et d'odeur agréable.

Son spectre Raman présente une raie éthylénique à 1675cm^{-1} .

On prépare son diacétate en chauffant à 150° , pendant 6 H., dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, 10g. de dipropényl glycol purifié avec 50 c.c. d'anhydride acétique. On distille le mélange réactionnel après refroidissement, pour chasser l'acide acétique et l'anhydride en excès. Il reste un résidu liquide que l'on distille sous pression réduite : $E_{15} = 135^\circ-136^\circ$ et $d_4^{15} = 1,014$, valeurs conformes à celles données par Charon (15).

III: Résultats des diverses réductions d'aldéhyde crotonique:

Rappelons quelles sont les fractions isolées au moment de la distillation des produits de réduction.

fraction I = $40^\circ-50^\circ$ sous 100 mm. (Aldéhyde crotonique restant)

" 2 = $42^\circ-50^\circ$ sous 40 mm. (Alcool crotylique)

" 3 = $105^\circ-120^\circ$ sous 15 mm. (Corps (III)-formes A et B)

" 4 = $120^\circ-130^\circ$ sous 15 mm. (Dipropénylglycol (XX))

Les produits $E_{15} = 130^\circ-150^\circ$ seront comptés avec les résidus, n'ayant été distillés à titre indicatif que dans quelques cas.

On utilise une solution de bicarbonate de sodium à 5 %, avec passage d'un courant de gaz carbonique dans la cellule.

L'emploi de bicarbonate de potassium à des concentrations à 5 % à 12 % n'a donné aucun changement notable.

Les résultats indiqués correspondent à ceux obtenus avec des solutions de bicarbonate de sodium à 5 % .

Ces résultats sont donnés en % de l'aldéhyde crotonique mis en jeu.

a) : Cathode de mercure :

Densité de courant (en A/cm ²)	0,026	0,053	0,053
température	0°	0°	10°
Fraction I	20	13	10
" 2	0	0	0
" 3	30	40	32
" 4	9	8	5
Résidu	5	6	15
Pertes	56	33	38
Rendement en courant	54	54	52

b): Cathode de Plomb - Les courbes courant-tension ont été tracées pour les températures de 0° et + 5°. Elles figurent au tableau encarté VII.

densité de courant (en A/Cm ²)	0,005	0,005	0,005	0,005
température	- 5	0	+ 5	+ 10
fraction 1	32	29	28	28
- 2	7	10	9	8
- 3	21	20	19	17
- 4	6	7	8	8
Résidu	10	12	12	14
Pertes	24	22	24	25
Rendement en Courant	44	49	48	47

densité de courant (en A/Cm ²)	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075
température	- 5	0	+ 5	+ 10
fraction 1	30	28	25	26
- 2	6	7	5	6
- 3	22	21	20	17
- 4	6	7	9	6
Résidu	15	15	17	19
Pertes	21	22	24	26
Rendement en Courant	49	50	51	48

densité de courant (en A/Cm ²)	0,01	0,01	0,01	0,01
température	- 5	0	+ 5	+ 10
fraction 1	29	23	27	25
- 2	3	4	2	3
- 3	23	25	21	17
- 4	6	6	7	6
Résidu	18	19	20	22
Pertes	21	23	23	27
Rendement en Courant	50	54	50	48

densité de courant (en A/Cm ²)	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
température	- 5	0	+ 5	+ 10
fraction 1	29	22	19	17
- 2	1	2	2	2
- 3	20	22	23	18
- 4	6	7	7	7
Résidu	21	23	24	28
Pertes	23	24	25	28
Rendement en Courant	48	54	56	55

c) : Cathode de Cadmium :

densité de courant (en A/Cm ²)	0,005	0,005	0,0075	0,0075	0,0075
température	0	+ 5	0	+ 5	+ 10
fraction 1	32	30	40	30	24
- 2	2	5	2	3	2
- 3	13	15	14	18	14
- 4	9	11	8	8	7
Résidu	7	9	8	10	12
Pertes	37	30	28	31	41
Rendement en courant	31	40	32	39	35

d) : Cathode d'étain : Les courbes courant-tension ont été tracées pour les températures de + 5° et + 10°. Elles figurent au tableau encarté VIII.

densité de courant (en A/Cm ²)	0,005	0,005	0,005	0,005
température	0	5	10	15
fraction 1	22	17	14	18
- 2	5	6	5	5
- 3	19	18	16	13
- 4	22	25	30	26
Résidu	12	13	14	16
Pertes	20	21	21	22
Rendement en courant	58	62	65	60

densité de courant (en A/Cm ²)	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075
température	0	5	10	15
fraction 1	25	20	15	23
- 2	3	2	3	3
- 3	20	21	20	16
- 4	21	22	26	19
Résidu	10	12	13	15
Pertes	21	23	23	24
Rendement en courant	54	57	62	53

densité de courant (en A/Cm ²)	0,01	0,01	0,01	0,01
température	0	5	10	15
fraction 1	25	20	16	20
- 2	2	1	1	1
- 3	20	22	23	19
- 4	19	21	22	18
Résidu	11	12	13	14
Pertes	23	24	25	28
Rendement en courant	52	56	59	52

densité de courant (en A/Cm ²)	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
température	0	5	10	15
fraction 1	30	22	17	19
- 2	1	0	1	1
- 3	18	21	22	20
- 4	17	18	19	15
Résidu	13	15	16	18
Pertes	21	24	25	27
Rendement en courant	49	54	58	54

7 : Déshydratation de 1' α -hydroxy α' -propényl β' - méthyl
tétrahydrofuranne (I)

Structure du produit de déshydratation.

Les acétines du produit (I), la forme A comme la forme B, donnent par pyrolyse le corps (XXII).

On chauffe pour cela 20 g. du mélange des acétines (obtenu en acétylant le mélange des formes A et B du corps (I) à la température de 200° environ sous un vide de 100 mm. dans un petit ballon surmonté d'une colonne à distiller. Les produits volatils sont recueillis dans une solution concentrée de carbonate de potassium, afin de neutraliser l'acide acétique libéré. L'appareil est agité d'un mouvement de va et vient pour faciliter la réaction de l'acide acétique avec la solution de carbonate. On extrait ensuite à l'éther le mélange des produits distillés. On lave la solution, on sèche, on chasse l'éther sous vide. Le résidu est distillé sous 40 mm. On recueille entre 57° et 61°, le corps (XXII) qui après une deuxième distillation voit son point d'ébullition se fixer à $E_{40}=59^\circ$. Le rendement en produit brut $E_{40}=57^\circ - 61^\circ$ est de 80% de l'acétine employée.

Analyse du corps (XXII)

	Carbone	Hydrogène %	Oxygène %	par différence)
valeur théorique	77,37	9,74	12,89	
valeur trouvée	77,31	9,93	12,76	

Ozonolyse du corps (XXIIp):

On met 2 g. de ce corps en solution dans 30 c.c. de chloroforme sec. Cette solution est maintenue à 5°. On fait passer un

courant d'oxygène ozonisé(à 5% d'ozone) jusqu'à cessation d'absorption par la solution à traiter. Un barboteur à iodure de potassium permet de voir la fin de réaction. On laisse passer un excès de gaz d'environ 15% (l'iode étant apparu au bout de 3 heures dans le barboteur, on laisse le débit gazeux pendant encore une demi-heure).

La solution chloroformique est évaporée sous vide. Le résidu (solide blanc, d'aspect spongieux) est traité par la glace pilée. Après fusion de celle-ci, on commence à chauffer le ballon dans lequel on a fait l'hydrolyse. La température est portée à 75° pendant une heure. Le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant surmonté d'un tube recourbé qui débouche dans une solution eau-alcool acidifié et renfermant de la 2-4 dinitrophénylhydrazine. Cette solution est ensuite extraite au chloroforme. Après évaporation, on recueille un liquide jaune fondant à 158°-160°. Après passage sur une colonne d'alumine, en solution chloroformique, ce point de fusion s'élève à 166°, qui est celui de la 2-4 dinitrophénylhydrazone de l'acétaldéhyde.

La solution aqueuse venant de l'hydrolyse, qui avait été portée à 75°, est refroidie. On ajoute 10 c.c. d'eau oxygénée à 20 volumes, on laisse une nuit en contact, on évapore à sec la solution, sous vide, au bain marie. Ce résidu est repris par l'eau tiède, il s'y dissout en grande partie, on filtre. La solution claire est évaporée sous vide, le résidu est traité, au reflux pendant quatre heures, par la soude alcoolique. On chasse ensuite l'alcool sous vide; le résidu, repris par l'eau, est acidifié jusqu'à $P_H:4,5$ par l'acide sulfurique à 10%. On distille ensuite

les trois quarts environ de cette solution, en recueillant le distillat dans un ballon contenant une solution de carbonate de sodium. Cette dernière solution est ensuite évaporée à sec sous vide. Le résidu, constitué de formiate de sodium, traité par l'aniline et le chlorure de thionyle, donne le formanilide : $F=46^{\circ}$ qui est recristallisé dans un mélange éther-éther de pétrole. Ce corps, mélangé à du formanilide, préparé à partir du formiate de soude, ne donne pas d'abaissement du point de fusion.

Le dernier quart de la solution à $P_H=4,5$ est additionné d'alcool, il précipite du sulfate de sodium. On filtre, on concentre la solution à sec sous vide. Le résidu est extrait à l'acétate d'éthyle, la solution est filtrée, on concentre ensuite. Il précipite un solide blanc fondant à 121° , point de fusion indiqué pour l'acide β -méthyl-malique.

Analyse :

	<u>Carbone %</u>	<u>: Hydrogène %</u>	<u>: Oxygène % (par</u>
			<u>différence)</u>
Valeur théorique	: 40,57	: 5,44	: 53,99
	:	:	:
Valeur trouvée	: 40,54	: 5,40	: 54,06

APPENDICE

Essais d'isomérisation des corps dihydrofuranniques (II) et (XXII)
en substances furanniques :

a) : Emploi de l'éthylate ou du tertiobutylate de potassium.

On prend un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On y dissout dans une mole d'alcool choisi, 1 ou 2 g. de sodium. On ajoute 10 c.c. de substance (II) ou (XXII) après disparition du sodium. On distille l'excès d'alcool, si l'on désire opérer à la température d'ébullition du corps à traiter, sinon, on se contente de chauffer au reflux de l'alcool. On chauffe un certain nombre d'heures (de 6 H. à 240 H. suivant les essais). Durant ce temps, l'appareil est maintenu sous azote au moyen d'un vase de Deville. Après refroidissement, on traite par 250 c.c. d'eau, on extrait à l'éther la couche organique. La couche éthérée est lavée, séchée. Après élimination de l'éther le résidu est distillé sous pression réduite.

b) : Emploi du triphényl méthyl sodium %

On met dans un Erlenmeyer 0,4 g. de chlorure de trityle, 44 g. d'amalgame de sodium à 1 % venant d'être préparé, et 10 c.c. d'éther anhydre. On agite jusqu'à formation d'une solution rouge sang, on expose cette solution au moyen d'un courant d'azote (débarrassé de ses dernières traces d'oxygène au moyen d'un four à cuivre réduit); elle est transvasée dans un ballon rempli d'azote où se trouvent déjà 10 c.c. de produit à traiter (II ou XXII). On chauffe ensuite au reflux de l'éther de 1 à 6 H. . On hydrolyse ensuite et l'on traite comme précédemment.

On peut d'ailleurs supprimer le solvant et remplacer les 10 c.c. d'éther par les 10 c.c. du produit à traiter. La coloration rouge est alors moins intense et plus longue à se former. Le liquide est alors envoyé dans un ballon plein d'azote et l'on chauffe au reflux du corps à traiter.

c) : Emploi du Butyl-lithium.

On prépare le butyllithium en attaquant 1 g. de lithium finement coupé par 6 g. de chlorure de butyle dans 37,5 c.c. d'éther anhydre.

Après disparition du lithium, on ajoute 10 c.c. de produit (II) ou 7 c.c. de produit (XXII). On chauffe au reflux de l'éther. Après plusieurs heures, on hydrolyse, et l'on traite comme précédemment.

CONCLUSION

L'étude systématique de la réduction électrolytique de l'oxyde de mésityle et de l'aldéhyde crotonique a donc permis de préciser les meilleures conditions pour obtenir, avec une bonne sélectivité et un degré de pureté élevé, un certain nombre de produits de réduction duplicative, en particulier les corps dihydro et tétrahydrofuranniques.

Les rendements, souvent intéressants, ne sont pas en effet, le seul point à considérer, la facilité d'isolement des produits obtenus, due à une sélectivité assez poussée de la réduction, est un facteur important lui aussi. Cette facilité de séparation permet d'obtenir des produits mieux purifiés par suite plus stables, en fonction du temps.

C'est la plus grande souplesse de la méthode électrolytique, par rapport à la méthode purement chimique, qui permet, ainsi, en faisant varier tel ou tel paramètre de la réaction, d'obtenir préférentiellement l'un ou l'autre des produits de réduction.

En résumé, le handicap des réductions électrolytiques, leur rendement en courant assez faible (malgré un rendement en produits qui ici est souvent au moins aussi bon que dans les réductions chimiques) peut être compensé par des avantages théoriques et pratiques nombreux.

- (1) BAYER - Lieb. Ann. 140, (1866), 299
- (2) CLAISEN - Lieb. Ann. 180, (1876), 7
- (3) HARRIES et ESCHENBACH - Ber. 29, (1896), 387
- (4) HARRIES et HUBNER - Lieb. Ann. 296, (1897), 295
- (5) VOGEL - J. Chem. Soc. (1927), 598
- (6) J. WIEMANN et NAHUM - C.R. 238, (Mai 1954)
- (7) J. WIEMANN et GLACET - C.R. 226 (1948), 923
- (8) M. KOLOBIELSKI - Thèse - Paris (1954)
- (9) LAW - J. Chem. Soc. 101 (1912), 1016
- (10) PASTERNAK - Helv. 31 (1948), 776
- (11) J. WIEMANN et MAITTE - Bull. (5), 19, (1952), 430
- (12) GRINER - Ann. Chim. (6), 26, (1892), 369
- (13) CHARON - Ann. Chim. (7), 17, (1899), 266
- (14) J. WIEMANN - Ann. Chim. (11), 5, (1936), 271
- (15) GLACET et J. WIEMANN - C.R. 208 (1939), 1233
- (16) GLACET - (Thèse) - Ann. Chim. (12), 2, (1947), p.293 à 353
- (17) HIBBERT et READ - J. Ann. Chem. Soc. 46, (1927), 997
- (18) J. WIEMANN - Bull. Soc. Chim. (5), 6, (1939), 1125
- (19) PAUL et TCHELITCHEFF - Bull. Soc. Chim. (5), 19, (1952), 808
- (20) GLACET - Bull. Soc. Chim. (5), 18, (1951), 187
- (21) INGOLD et BURTON - J. Chem. Soc. (1929), 2022
- (22) Melle B. GREDY et L. PIAUX - Bull. Soc. Chim. (5), 1, (1934), 1481
- (23) PAUL et TCHELITCHEFF - C.R. 17 (1952) 1226

P L A N

<u>INTRODUCTION.</u>	p. 1
--------------------------------	------

PARTIE THEORIQUE

<u>Chapitre I</u> : Réduction électrolytique des cétones et des aldéhydes α' éthyléniques. Mécanisme de la réduction.	p. 5
--	------

Chapitre II: Etude des produits obtenus :

I : Réduction de l'oxyde de mésityle	p. 10
I bis : Essais d'isonérisation du corps (II) en produit furannique.	p. 14
II : Réduction de l'aldéhyde crotonique	p. 17
II bis : Déshydratation du corps (I) Structure du produit obtenu.	p. 20
II ter : Essais d'isonérisation du corps (VIII) en produit furannique.	p. 22

<u>Chapitre III</u> : Variation des pourcentages des divers produits de réduction selon les conditions opératoires.	p. 24
---	-------

I : Réduction de l'oxyde de mésityle	p. 25
II : Réduction de l'aldéhyde crotonique	p. 28

PARTIE EXPERIMENTALE

<u>Chapitre I</u> : Réduction électrolytique des aldéhydes et des cétones α' - éthyléniques.Appareillage et généralités.	p. 33
---	-------

<u>Chapitre II</u> : Réduction électrolytique de l'oxyde de mésityle I : Mode opératoire	p. 37
II : Caractérisation des produits de réduction	p. 40
III : Résultats des diverses réductions	p. 43

Chapitre III : Réduction électrolytique de
l'aldéhyde crotonique

I : Mode opératoire. p. 50

II : Caractérisation des produits de réduction. p. 52

III : Résultats des diverses réductions. p. 54

IV : Déshydratation du corps (I). Structure
du produit obtenu. p. 61

Appendice : Essais d'isomérisation des corps (II) et (VII)
en produits furanniques p. 64

CONCLUSION. p. 66

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Coupure des Ethers-Oxydes

Vu et approuvé :

Paris, le 7 Janvier 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERÈS,

Vu et Permis d'imprimer :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Vice-Recteur de l'Université,

J. HYPPOLITE

